DIE NATURWISSENSCHAFTEN

22. Jahrgang 30. März 1934 Heft 13

Vom Energieumsatz in der Netzhaut.

Von Gotthilft von Studnitz, Kiel.

1. Sehpurpur und Zapfensubstanz.

Immer mehr wird es zur Gewißheit, daß die Helligkeitswahrnehmung auf physikochemische Prozesse in den Sehzellen zurückzuführen ist, die durch das Verhalten gewisser lichtempfindlicher Stoffe in den Außengliedern der Stäbchen und Zapfen eingeleitet bzw. bestimmt werden.

Das Interesse an den Sehstoffen, wie wir diese photosensiblen Substanzen zu nennen gewohnt sind, war in den letzten Jahren etwas erlahmt, da es in dem halben Jahrhundert, das seit der Entdeckung des Sehpurpurs in den Stäbchen verflossen ist, nicht gelungen war, auch in den Zapfen einen Stoff nachzuweisen, der während des Dunkelaufenthaltes in ihnen akkumuliert und bei Belichtung zerfällt. Und gerade die Zapfen sind es, die von den beiden Arten Sehzellen, die bei den Wirbeltieren auftreten, die größte Aufmerksamkeit beanspruchen; werden sie doch von der Duplizitätstheorie für das Sehen bei hohen Intensitäten („Tagessehen") und das Auftreten der farbigen Empfindungen verantwortlich gemacht.

Der Grund dafür, daß der in den Zapfen befindliche lichtempfindliche Stoff, die Zapfensubstanz, bisher stets übersehen wurde, ist darin zu sehen, daß man in Analogie zum Sehpurpur glaubte, die Ansammlung eines im Lichte bleichenden Stoffes während des Dunkelaufenthaltes müßte sich durch eine verschiedene Farbe dunkel- und helladaptierter Zapfen (bzw. Netzhäute, die nur Zapfen enthalten) kundtun. In der Tat unterscheiden sich die Farben derartiger Retinae aber in keiner Weise, denn sowohl die Zapfensubstanz als auch ihre Zerfallsprodukte sind farblos.

Die Kolorimetrie konnte also nicht zur Entdeckung der Zapfensubstanz führen, doch tat dies die Photometrie. — So hatte ich beobachtet, daß die Lichtabsorption einer Goldfischretina, nach genügend langem Aufenthalt des Trägers im Dunkeln isoliert und vor die Öffnung eines Photometers gespannt, bei fortschreitender Belichtung fällt. Das konnte durch die Bleichung des im Dunkeln akkumulierten Sehpurpurs erklärt werden. Die gleiche Erscheinung zeigte sich jedoch auch an zuvor d-adaptierten Schildkrötennetzhäuten, die nur Zapfen enthalten; das konnte nichts anderes bedeuten, als daß sich auch in den Zapfen im Dunkeln eine Substanz anhäuft, die bei Belichtung zerfällt.

Die Auswertung dieses wichtigen Befundes, d. h. die Vergleichung der Zapfensubstanz mit dem Sehpurpur, konnte erst erfolgen, nachdem die Grenzen bekannt waren, innerhalb deren die retinale Lichtabsorption variabel ist: es mußte die — konstante — Lichtabsorption der retinalen Gewebe gemessen werden. Diese ist durch die Lichtabsorption einer Retina gegeben, die isoliert eine gewisse Zeit mit sehr großen Intensitäten belichtet wurde, in der also die Sehstoffe vollkommen geblichen bzw. zersetzt sind. Es ergab sich, daß die retinalen Gewebe der Schildkröte bei Bestrahlung mit 2,5 Lux 72,06 %, die der Ratte, deren Netzhaut nur Stäbchen und damit nur Sehpurpur enthält, 73,83 % dieses Lichtes absorbieren. Subtrahiert man diesen Betrag von den Absorptionsmessungen, die sich in verschiedenen Stadien der Belichtung der zuvor d-adaptierten Retina ergeben, so erhält man die jeweilige Absorption der Sehstoffe allein[1].

Die zuvor d-adaptierte Schildkrötenretina absorbiert im ersten Augenblick der Belichtung 92,35 %, die der Ratte 93,00 % des einfallenden Lichtes; der in der Rattennetzhaut vollakkumulierte Sehpurpur absorbiert demgemäß 19,17, die in der Schildkrötenretina in höchstmöglicher Konzentration angehäufte Zapfensubstanz 20,29 % der Intensität.

Mit diesen Daten ist der Beweis erbracht, daß der in den Zapfen befindliche Sehstoff nicht etwa Sehpurpur in sehr geringer Konzentration, die seine Farbe etwa nicht sichtbar machen würde, ist: wir wissen, daß die Fähigkeit des Sehpurpurs, Licht zu absorbieren, proportional mit seiner Konzentration abnimmt; wenn nun der Sehpurpur in einer Konzentration, die seine Farbe voll sichtbar macht (d-adaptierte Rattenretina) 19,17 % des auffallenden Lichtes absorbiert, so ist es unmöglich, daß er in einer so geringen Konzentration, die die Netzhaut (der Schildkröte) farblos erscheinen läßt, 20,29 % des gleichen Lichtes absorbiert. Diesem Beweis von der Verschiedenheit der Zapfensubstanz vom Sehpurpur fügt sich ein weiterer an: Der Sehpurpur ist bekanntlich in Lösungen gallensaurer Salze löslich; behandelt man nur Zapfen führende Netzhäute in entsprechender Weise mit derartigen Lösungen und prüft diese dann photometrisch, so zeigt sich, daß die durch eine derartige Lösung gehende Lichtmenge konstant bleibt. Die Zapfensubstanz ist also nicht in Lösung gegangen.

Die Beobachtung der Absorptionsabnahme der verschiedenen Retinae (Sehstoffe) bei fortschreitender Belichtung liefert interessante Aufschlüsse über die Konzentrationsabnahme der einzelnen

[1] Diese vereinfachte Rechnung ist dadurch möglich gemacht, daß die Absorption der belichteten Netzhäute verschiedener Tiere weitgehende Übereinstimmung aufweist.

photosensiblen Substanzen. Von der Zapfensubstanz werden bei Belichtung mit 2,5 Lux in der ersten Belichtungsminute 29,20, vom Sehpurpur unter entsprechenden Bedingungen 13,74% der Anfangskonzentration zersetzt. Die Zapfensubstanz zerfällt also rascher als der Sehpurpur, die Entladungen in den Zapfen sind die größeren. Das wird um so deutlicher, wenn die Anzahl Sinneszellen/Flächeneinheit in der einen wie anderen Retina betrachtet wird. Auf 1 qmm einer Rattenretina stehen ungefähr 7mal mehr Sinneszellen als auf der gleichen Fläche der Zapfenretina von *Testudo graeca*, die Absorptionsabnahme des einzelnen Zapfens/Zeiteinheit würde also etwa 14mal größer sein als die in einem einzelnen Stäbchen.

Die gemischten Netzhäute des Dorsches, besonders aber des Frosches, weisen diesbezüglich abweichende Verhältnisse auf. Die Summe der in der Froschretina vollakkumulierten Sehstoffe (Sehpurpur + Zapfensubstanz) absorbiert etwa $2^1/_2$mal soviel Licht (52,05%) und bleicht weit langsamer aus (in der ersten Belichtungsminute werden nur 3,89% der anfänglichen Konzentration zersetzt) als der Sehpurpur der Rattennetzhaut. Der kolorimetrische Vergleich der Frosch- und Meerschweinchennetzhaut, die sich diesbezüglich wie die Retina der Ratte verhält, in verschiedenen Belichtungsstadien weist nach, daß diese Unterschiede auf einem abweichenden Verhalten des Froschsehpurpurs und nicht der Froschzapfensubstanz beruhen; der Sehpurpur ist nach vollendeter D-Adaptation in den Froschstäbchen in viel stärkerer Konzentration vorhanden als in denen der Ratte oder des Meerschweinchens, bei Belichtung verläuft seine Bleichung prozentual viel träger als bei den Säugern.

Ähnliche Unterschiede finden sich zwischen der Sehpurpuranfangskonzentration und -bleichung von *Sepia officinalis* und *Eledone moschata*; bei ersterer erinnern die diesbezüglichen Verhältnisse an die bei *Rana* gefundenen, bei letzterer mehr an die bei *Mus* oder *Cavia* vorliegenden. — Am wenigsten Sehpurpur wurde in der d-adaptierten Netzhaut von *Scyllium canicula* beobachtet, in dessen Stäbchen das Rhodopsin aber auch am raschesten bleicht.

Von den verschiedenen Spektralbezirken wird Gelb von 560 $m\mu$ Wellenlänge von der Zapfensubstanz am stärksten absorbiert; das Absorptionsmaximum der Zapfensubstanz ist also gegenüber dem des Sehpurpurs um etwa 50 $m\mu$ nach dem langwelligen Ende des Spektrums in den Spektralbereich verschoben, der uns beim Tagessehen am hellsten erscheint. Der Duplizitätstheorie ist damit eine weitere wichtige Stütze geliefert.

Bringt man eine isolierte Retina, in der der Sehpurpur geblichen ist, wieder ins Dunkle zurück, so findet eine Regeneration des Rhodopsins statt, insbesondere dann, wenn die Retina in den Bulbus zurückgelegt wird. Nach früheren Untersuchern geht diese Regeneration in der Säugernetzhaut rascher vonstatten als in der des Frosches, was wir auf die größere Zerfallsgeschwindigkeit des Säugersehpurpurs, mithin seine größere Labilität, zurückführen müssen. Zerfalls- und Regenerationsgeschwindigkeit der Sehstoffe werden einander stets proportional verlaufen. In diesem Sinne spricht auch die besonders rasche Regeneration der Zapfensubstanz, die auch dann eintritt, wenn die zu untersuchende Schildkrötenretina nicht in den Bulbus zurückgelegt wird (Autoregeneration). Der Nachweis der Regeneration geschieht ebenfalls auf photometrischem Wege: zwei Netzhäute werden isoliert starken Intensitäten gleichmäßig ausgesetzt; es wird an der einen Retina geprüft, ob bei weiterer Belichtung noch eine Absorptionsabnahme auftritt. Ist dies nicht der Fall, wird die andere Netzhaut ins Dunkle gebracht und nach einiger Zeit ihre Absorption geprüft; es zeigt sich, daß diese fällt, was nur auf einer im Dunkeln stattgehabten Regeneration der Zapfensubstanz beruhen kann.

Die Regeneration der Sehstoffe spielt in der lebenden Retina für den Sehvorgang zweifellos die gleiche Rolle wie deren Photosensibilität. Daß die Sehstoffe in der lebenden Netzhaut unter normalen Bedingungen niemals völlig bleichen, ist u. a. schon direkt an herauspräparierten Netzhäuten zu sehen, deren Träger sich in mäßiger Beleuchtung befunden haben (Dorsch oder Frosch); derartige Retinae zeigen immer noch mehr oder weniger die rote Farbe des Sehpurpurs.

Alle Netzhäute, die Zapfen enthalten (gemischte oder reine Zapfenretinae) zeigen bei Dunkel- und Helladaptation verschiedene Reaktion, während ich das gleiche für reine Stäbchenretinae niemals mit Sicherheit nachweisen konnte. Im d-adaptierten Zustande reagieren die Zapfen enthaltenden Netzhäute alkalisch, im helladaptierten sauer. Die reinen Stäbchennetzhäute reagieren entweder immer alkalisch (Meerschweinchen) oder immer sauer (Hundshai und *Sepia*). Es liegt nahe, diese Reaktionsänderung auf die Zapfensubstanz zurückzuführen; man könnte meinen, daß sie selbst alkalische, ihre Zerfallsprodukte saure Reaktion aufweisen.

2. Zur Kenntnis der retinomotorischen Erscheinungen.

Als retinomotorische Erscheinungen bezeichnen wir bekanntlich die Zapfenkontraktion, Pigmentvorwanderung und Stäbchenstreckung bei Belichtung der zuvor dunkeladaptierten Netzhaut und die umgekehrten Vorgänge bei Verdunkelung; diese Bewegungen lassen sich, wie bekannt, besonders deutlich an den gemischten Netzhäuten der Teleosteer und Amphibien nachweisen.

Verschiedene Zeiten nach Belichtungsbeginn fixierte Goldfisch- und Aalaugen gaben mir Veranlassung, den Verlauf speziell der Pigmentvorwanderung und Zapfenkontraktion genauer zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, daß das Pigment den Bewegungen der Zapfen streng folgt.

Zunächst — im Dunkelauge — sind Pigment und Zapfenellipsoide noch durch einen breiten

Zwischenraum voneinander getrennt. Nach Ablauf einer Reaktionszeit (s. unten) beginnen Zapfen und Pigment fast gleichzeitig sich membranawärts zu bewegen; die Geschwindigkeit der Pigmentvorwanderung ist jedoch zunächst größer als die der Zapfenkontraktion, so daß das Pigment die Zapfenellipsoide bald eingeholt hat. Nun passen sich die Bewegungsgeschwindigkeiten aneinander an, und das Pigment bleibt stets in der Umgebung der Zapfenaußenglieder.

Diese Beobachtung kann als weitere Bestätigung der Theorie Gartens von dem funktionellen Zusammenhang von Zapfen und Pigment aufgefaßt werden: das Pigment absorbiert die aus den Ellipsoiden austretenden Lichtstrahlen und verhindert damit deren Übertritt in andere Zapfenaußenglieder, somit ein scharfes Bild gewährleistend. Weiterhin legte mir dieses enge Zusammengehen von Zapfen und Pigment den Gedanken an einen kausalen Zusammenhang der beiden Bewegungen nahe.

Nach Dittler ist es möglich, Zapfenkontraktion an der isolierten Dunkelnetzhaut auch dadurch hervorzurufen, daß man sie an eine ebenfalls isolierte, zuvor jedoch belichtete Retina anlegt. Dittler führt dies auf die Wirkung der bei Belichtung in der *Rana*netzhaut gebildeten Phosphorsäure zurück.

Wir waren geneigt, die bei Belichtung in gemischten und reinen Zapfennetzhäuten auftretende Phosphorsäure als Zerfallsprodukt der Zapfensubstanz aufzufassen (s. oben, unter 1.). Wenn sich nun auch am lebenden, dunkel gehaltenen Tier nachweisen läßt, daß Injektion von Phosphorsäure Zapfenkontraktion und womöglich auch Pigmentexpansion bewirkt, so wäre hieraus zu schließen, daß das Licht die Zapfensubstanz zersetzt, wobei sich Phosphorsäure bildet, die als Stimulans auf die Zapfenmyoide und das Pigment wirkt, so daß erstere sich kontrahieren, letzteres in den Zellausläufern vorwandert. Ein derartiger Nachweis ließ sich führen. Augen von Dunkelgoldfischen, denen 15—20 Minuten vor der Fixierung subcutan Phosphorsäure injiziert wurde, zeigten Hellstellung von Pigment und Zapfen.

Hieraus ergibt sich als zwingender Schluß, daß Alkalisierung der Retina, wie sie durch Synthese sämtlicher Zerfallsprodukte zu Zapfensubstanz bei Totalverdunklung eintritt, Pigmentretraktion und Zapfenstreckung bewirkt; der aus den obigen Versuchen gezogene Schluß wäre nicht überzeugend, wenn es nicht gelungen wäre, auch dies zu beweisen. Subcutane Injektion von Alkali (KOH) bewirkt bei einem Fisch, der sich seit Stunden in hellem Sonnenlicht befindet, Zapfenstreckung und Pigmentretraktion.

Die Zapfen- und Pigmentbewegung ist somit nichts anderes als ein sinnfälliger Ausdruck für die während der Adaptation in den Sehzellen (in diesem Falle: Zapfen) angenommenen physikochemischen Umsetzungen und Zustände. Wie eng der Zusammenhang auch zwischen visueller Tätigkeit der Zapfen und ihren Bewegungen ist, beweisen die Versuche v. Frischs, nach denen sich bei Erlöschen des „Tagessehens" auch gleichzeitig die Zapfen strecken — beides bedingt durch das restlose Verschwinden der Zerfallsprodukte der Zapfensubstanz, die sich zu dieser völlig synthetisieren.

Die eben gegebene Ableitung wirft eine Reihe weiterer Fragen auf, die zum Teil noch der Lösung und Einfügung in diesen Rahmen harren; so erscheint es z. B. — zumindest für das Pigment — noch unsicher, ob bei farbiger Belichtung Gelb, das von der Zapfensubstanz am stärksten von allen Spektralbezirken absorbiert wird, auch die intensivste Wirkung auf die Bewegungen ausübt.

Andererseits konnte ich zeigen, daß die Beleuchtungsstärke die Geschwindigkeit der Zapfen- und Pigmentbewegung bestimmt, wie das nicht anders zu erwarten ist; bei Belichtung mit 6500 Lux erreicht die Zapfenkontraktion nach 30—50, bei einer solchen mit 56 Lux nach 50—60 Minuten ihr Maximum (Goldfisch). *Vollendet* ist die *Pigmentexpansion* viel später (bei Belichtung von 6500 Lux 2 Stunden nach Belichtungsbeginn), da, selbst wenn die ersten Fuscinkörnchen längst nahe der Membrana limitans externa die Zapfenaußenglieder umhüllen, immer noch mehr Pigment von der Zellbasis her nachströmt, so daß es schließlich nahezu völlig in den distalen Ausläufern der Pigmentzellen akkumuliert ist.

Ein Einfluß der Intensität auf die Länge der Reaktionszeit, wie er mit Sicherheit erwartet werden muß und zweifellos auch vorhanden ist, ließ sich nicht nachweisen; das mag daran liegen, daß die geringste angewendete Intensität (56 Lux) für derartige Vergleiche immer noch zu hoch liegt oder die Fixationen in zu großen Intervallen vorgenommen wurden. Bei Belichtung mit 56 Lux ist 2 Minuten nach Belichtungsbeginn (Goldfisch) die Pigmentexpansion und Zapfenkontraktion schon eingetreten; 1 Minute nach Belichtung mit 6500 Lux befinden sich die retinalen Elemente noch in völliger Dunkelstellung.

Unsere Auffassung von der Kausalität der Zapfen- und Pigmentbewegung müßte weiterhin eine Pigmentwanderung in den *stets* alkalisch (Säuger) oder sauer (Selachier; Cephalopoden) reagierenden reinen Stäbchennetzhäuten eigentlich ausschließen. Dem Hundshai fehlt das retinale Pigment überhaupt, beim Meerschweinchen ist das — wenige — Pigment im Dunkel- wie Hellauge gleicherweise basal akkumuliert und scheint in keiner Beziehung zu den Stäbchen zu stehen; es ist jedoch zu bedenken, daß die retinomotorischen Erscheinungen bei den höheren Wirbeltieren überhaupt wenig ausgeprägt sind. — Viele Cephalopoden weisen jedoch eine ausgesprochene Pigmentwanderung auf. Es wurde eingeräumt, daß diese auf einer *gesteigerten* Azidität bei Belichtung, die sich mit den angewendeten Methoden nicht zeigen konnte oder auf überhaupt anderen Verhältnissen bei den Wirbellosen beruht.

Von besonderem Interesse war für mich die Frage, wie es sich mit den retinomotorischen Er-

scheinungen in reinen Zapfennetzhäuten verhält. Eine Bewegung der Zapfen, damit auch des Pigments, muß sich hier erübrigen, da die Zapfen nicht, wie in gemischten Retinae, von einer gewissen Beleuchtung ab einem Apparate mit tieferer Schwelle zu weichen haben, sondern ständig aufnahmebereit sind für Intensitäten oberhalb ihrer eigenen Schwelle. Andererseits wieder konnte nicht angenommen werden, daß die Zapfen derartiger Netzhäute des Pigmentes eher entraten können als die gemischter. Erwartungsgemäß zeigte sich denn auch zwischen dem Hell- und Dunkelauge der Ringelnatter, was Pigment- und Zapfenstellung anbetrifft, kein Unterschied. Das Pigment umhüllt nicht nur im Hell-, sondern auch im Dunkelauge die Zapfenaußenglieder; dies scheint durch die Fülle des Fuscins in den kleinen Zellausläufern bedingt, die ein weiteres Zurück gar nicht zu gestatten scheinen.

Unbeweglichkeit zeigen auch, wie schon länger bekannt, die — wenigen — Zapfen des Aals. Daß auch seine Retina, im Dunkeln alkalisch reagierend, bei Belichtung Ansäuerung zeigt, wurde als wichtiger Beweis gegen die kürzlich geäußerte Auffassung, die Säurebildung bei Belichtung beruhe auf der Kontraktion des Myoids, ins Feld geführt.

Die Zapfenkontraktion, demgemäß auch die Pigmentexpansion (beim Aal mit seinen unbeweglichen Zapfen nur die letztere) verlaufen auffallenderweise nicht kontinuierlich. Bis etwa 5—10 Minuten nach Belichtungsbeginn kontrahieren sich die Zapfenmyoide kontinuierlich und die Pigmentvorwanderung zeigt den gleichen regelmäßigen Verlauf. Dann sistiert die Bewegung plötzlich, worauf (nach Ablauf der ersten 10 bis 20 Minuten Belichtungszeit) eine Pigmentrückwanderung und Zapfenstreckung folgt; diese geht alsbald wieder in eine zunächst vehemente, allmählich abflauende Expansion bzw. Kontraktion über, die schließlich zur Endstellung führt. — Pigmentretraktion und Zapfenstreckung verlaufen kontinuierlich.

Diese eigenartige Rhythmik bei Belichtung veranlaßte mich, die Lichtabsorption der isolierten, zuvor d-adaptierten Retina zu messen; war es doch nicht unwahrscheinlich, bereits aus dem photochemischen Primärprozeß, dem Zerfall der photosensiblen Substanzen (s. oben, unter 1.), einen Fingerzeig für die Deutung dieser Erscheinung zu erhalten. Bei Dorsch und Aal fällt nun tatsächlich die Lichtabsorption nicht kontinuierlich bis zu dem Zeitpunkt, zu dem alle Sehstoffe ausgeblichen sind, um dann konstant zu bleiben, sondern nachdem sie zunächst einmal 15 Minuten gefallen ist, steigt sie bei beiden Fischen gleichmäßig an, erreicht in der 20. Belichtungsminute gewissermaßen einen Höhepunkt und fällt dann wieder, solange, bis keine unzersetzte Substanz mehr vorhanden ist. — Dieser Befund ist, besonders im Zusammenhang mit der bei Zapfen- und Pigmentwanderung beobachteten Rhythmik, außerordentlich auffällig, wenn wir uns zu einer befriedigenden Deutung auch noch außerstande sehen.

Die Bewegung der Stäbchen würde auch weiterhin wohl nur so verstanden werden können, daß man ihnen keine eigne Motilität zuschreibt, sondern ihre Wanderung als durch die Zapfenbewegung mit verursacht ansieht.

Literatur:

V. STUDNITZ, Über die Lichtabsorption der Retina und die photosensiblen Substanzen der Stäbchen und Zapfen. Pflügers Arch. **230**, 5/6 (1932) — Beiträge zur Adaptation der Teleosteer. Z. vergl. Physiol. **18**, 2 (1932) — Über die chemische Reaktion der Selachier- und Cephalopodenretina. Z. vergl. Physiol. **19**, 4 (1933) — Zur Adaptation der Stäbchen und Zapfen. Zool. Jb. im Druck — In diesen Arbeiten weitere Literaturangaben.

Smekal-Raman-Effekt und Molekülstruktur.

Von K. W. F. KOHLRAUSCH, Graz.

(2. Fortsetzung und Schluß.)

III. Teil. Raman-Spektrum und Molekülsymmetrie.

Auf der im folgenden III. und IV. Teil beschriebenen höheren Stufe der Verwertung der Raman-Spektren macht sich die Untersuchungsmethode frei von der Führung durch die Chemie: Es wird auf alle Vorkenntnisse über die nach chemischen Methoden ermittelte Molekülkonstitution verzichtet und versucht, aus den Eigenschaften der Spektren bestimmte Eigenschaften der Konstitution *direkt* abzuleiten. Und zwar wird im III. Teil die *Zahl*, die *Intensität* und der *Polarisationszustand* der Raman-Linien zu Aussagen über die *Symmetrie*-Eigenschaften der Schwingungsform und des Molekülbaues verwertet, im IV. Teil die *Frequenzhöhe* der Linien zu näheren Aussagen über den räumlichen Aufbau und die herrschenden Kraftverhältnisse.

§ 11. *Intensitäts- und Polarisationseigenschaften der Raman-Linien.*

Die experimentellen Feststellungen sind:

1. Es gibt Schwingungsformen, die sich zwar bei ultraroter Absorption äußern, nicht aber im Raman-Effekt („Raman-inaktiv") und solche, die sich zwar im Raman-Effekt bemerkbar machen, nicht aber in Absorption („optisch-inaktiv").

2. Die Raman-Linien unterscheiden sich nicht nur durch Lage (Frequenz) und Intensität, sondern auch durch den Polarisationszustand, der durch den „Depolarisationsgrad ϱ" gemessen wird.

Zur Erläuterung der zweiten Feststellung dient Fig. 15. Das erregende Licht fällt, aus der x-Richtung kommend, in O auf das streuende Molekül, das Streulicht wird in der z-Richtung, z. B. am Ort B, beobachtet. Das elektrische Feld beider

Lichtwellen schwingt in den Ebenen senkrecht zur jeweiligen Fortpflanzungsrichtung. Das Streulicht wird am Ort B spektral zerlegt und zugleich auf Polarisation untersucht, d. h. es wird durch geeignete Vorrichtungen (Nikol oder dgl.) das eine Mal nur Licht durchgelassen, dessen elektrischer Vektor (so wie in Fig. 15) nur in der yz-Ebene (I), das andere Mal nur solches, das in der xz-Ebene (i) schwingt. Das Intensitätsverhältnis $\varrho = i/I$ liefert den Depolarisationsfaktor ϱ. Eine Raman-Linie mit $\varrho = 0$ ($i = 0$) nennt man vollkommen polarisiert, eine mit $\varrho = 6/7$ depolarisiert; höhere Werte als $\varrho = 6/7$ kommen nicht vor.

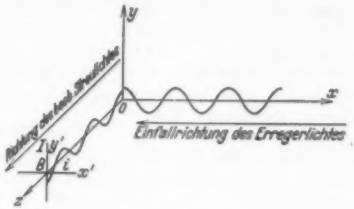


Fig. 15. Zur Orientierung bei Polarisationsmessungen.

Die Fragestellung ist nun: Welche Eigenschaften muß ein Molekül haben, damit es Schwingungen ausführen kann, die entweder im Raman-Effekt überhaupt nicht bemerkbar sind oder die die Linie polarisiert ($\varrho < 6/7$) bzw. depolarisiert ($\varrho = 6/7$) auftreten lassen. Von einer Ableitung der Zusammenhänge, die man den Arbeiten von MANNEBACK (1), PLACZEK (2), CABANNES (3) verdankt, kann natürlich hier nicht die Rede sein; es kann nur versucht werden, die der theoretischen Behandlung zugrunde liegenden Vorstellungen zu veranschaulichen und jene Begriffe zu erläutern, die zum Verständnis der theoretischen Ergebnisse nötig sind.

§ 12. *Der Mechanismus der Wechselwirkung bei Absorption und Streuung.*

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie erfolgt so, daß das transversale elektrische Feld des Lichts an beweglichen elektrischen Ladungen des Moleküls angreift, in einem gegebenen Moment die positiven nach der einen, die negativen nach der entgegengesetzten Richtung treibt und durch diese Ladungsverschiebung ein *oszillierendes elektrisches Moment induziert*. An solchen beweglichen Ladungen stellt das Molekül zur Verfügung: Einerseits das langsam bewegliche Gerüst der schweren Atome, andererseits das schnell bewegliche der leichten Elektronen, wobei Atomgerüst und Elektronengerüst ineinander geschachtelt und miteinander gekoppelt sind. Stimmen Lichtfrequenz und Elektroneneigenfrequenz überein, dann entsteht durch Resonanz die „ultraviolette selektive Absorption"; ist die Lichtfrequenz kleiner, dann wird das Elektronengerüst in erzwungene Schwingungen im Tempo des einfallenden Lichtes versetzt, die den Anlaß zu den Erscheinungen der Refraktion, der klassischen Streuung, des Raman-Effektes geben. Wird die Lichtfrequenz hinreichend langsam, dann tritt Resonanz mit den Schwingungen des Atomgerüstes ein (ultrarote selektive Absorption).

a) Die Auswahlregel bei ultraroter Absorption. Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie kann nicht eintreten, wenn kein Moment induziert werden kann. Das ist z. B. der Fall, wenn bei der zur betreffenden Frequenz gehörigen Schwingungsform die Schwerpunkte der $+$- und $-$-Ladungen an denselben Stellen liegen, wie beim unbewegten Atomgerüst. Sind alle Massen und Ladungen der Atome identisch, dann trifft dies für jede beliebige Schwingungsform zu (z. B. H_2, N_2, O_2 oder der Ring C_6, *wenn* alle Ladungen gleich wären). Aber auch wenn dies nicht der Fall ist, gibt es immer noch bestimmte Symmetrieverhältnisse und Schwingungsformen (z. B. die symmetrische Valenzschwingung A_1 in Fig. 17 des linearen Modells $Y \cdot X \cdot Y$), bei denen sich das elektrische Moment nicht ändert. Derartige Schwingungen können durch ultrarote Einstrahlung nicht angeregt werden, sie sind „optisch inaktiv". Schon BRESTER (4) hat gezeigt, wie man für Punktsysteme mit beliebigen Symmetrie-Eigenschaften die Zahl der optisch aktiven und inaktiven Schwingungen allgemein ermitteln kann.

b) Die Polarisationsregeln der klassischen Streuung. Das gegenüber dem Atomgerüst stets negativ geladene leicht bewegliche Elektronengerüst bietet einer einfallenden Lichtwelle immer die Möglichkeit zur Erzeugung eines induzierten Momentes; je weniger fest die Bindung zwischen beiden Gerüsten ist, je „verschieblicher" also die Elektronen sind, um so größer ist das vom Feld $\mathcal{E}$ induzierte Moment M, um so mehr Energie kann das Molekül der Welle entnehmen und nachher beim Ausschwingen wieder ausstrahlen. Die Intensität der Streustrahlung wächst mit der durch $\alpha = M/\mathcal{E}$ definierten „Verschieblichkeit" (und zwar quadratisch).

Die Erfahrung lehrt nun, daß das Elektronengerüst nicht nach allen Richtungen im Molekül gleichartig verschieblich ist; die Moleküle sind daher gewöhnlich „optisch anisotrop". Das Zustandekommen dieser Richtungsverschiedenheit kann man sich [SILBERSTEIN (5)] veranschaulichen, wenn man das endgültige Molekülmoment zurückführt auf die in den isotrop gedachten *Atomen* induzierten Momente und dabei deren gegenseitige Wechselwirkung berücksichtigt. Auf ein zweiatomiges Molekül (Fig. 16 I) wirke die äußere Feldkraft einmal in der x-, einmal in der y-Richtung; die Feldkomponenten $\mathcal{E}_x$ bzw. $\mathcal{E}_y$ induzieren in den einzelnen Atomen zunächst die durch die großen $\pm$-Zeichen angedeuteten Momente. Diese atomaren Dipole influenzieren nun Zusatzmomente (kleine $\pm$-Zeichen), die die ursprünglichen Momente in der x-Richtung verstärken, in der y- (und z-)

Richtung schwächen. Das resultierende Dipolmoment und damit die scheinbare Verschieblichkeit α sind in der x-Richtung größer, als in den beiden anderen Richtungen senkrecht dazu, das Molekül ist optisch anisotrop. Fügt man ein drittes Atom hinzu, das eine Mal (Fig. 16 II) in der Verlängerung der Molekülachse, das andere Mal (Fig. 16 III) seitlich, dann überlegt man leicht, daß in 16 II der Wert für α_x zunimmt, während in 16 III $\alpha_y > \alpha_z > \alpha_x$ ist.

Trägt man den Wert der Verschieblichkeit von einem Punkt aus nach allen Richtungen als gerichtete Strecke auf, so bilden die Endpunkte die Oberfläche (vgl. Fig. 16) des *„Verschieblichkeits-*ellipsoides[1], das eine wichtige Rolle spielt bei der Beschreibung sehr vieler Wechselwirkungen zwi-

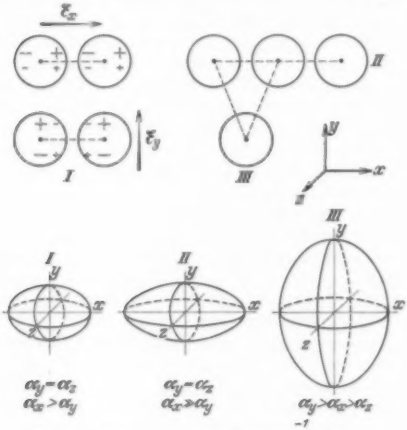


Fig. 16. Zum Verschieblichkeits-Ellipsoid.

schen Licht und Molekül. Es liefert unmittelbar Größe und Richtung des vom Feld $\mathfrak{E} = 1$ im Molekül induzierten Momentes, dessen Richtung aber nun *nicht mehr* mit der Feldrichtung zusammenfällt. Es sei ausdrücklich daran erinnert, daß seine Gestalt und Größe mit der räumlichen Elektronenverteilung unmittelbar nichts zu tun hat; es liefert nur ein Maß für die Beweglichkeit des Schwerpunktes der negativen Ladungen in den einzelnen Richtungen. Wie CABANNES (6) gezeigt hat, kommt *jedem* Molekül, gleichgültig wie unsymmetrisch sein Atomgerüst gebaut sein mag, in optischer Hinsicht die Symmetrie eines Ellipsoides zu, auch wenn die Atome selbst als optisch isotrop angesehen werden.

Eine direkte Folge der durch das Verschieblichkeitsellipsoid beschriebenen molekularen Anisotropie und der dadurch bewirkten Richtungsverschiedenheit zwischen erregendem Feld und streuendem induzierten Moment ist die Tatsache, daß auch das klassisch gestreute Licht im allgemeinen depolarisiert ist. Führt man zur Abkürzung die Begriffe ein:

„mittlere Verschieblichkeit" a definiert durch $a \equiv \frac{1}{3}(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)$, „optische Anisotropie" b definiert durch $b \equiv \sqrt{\frac{1}{2}[(\alpha_y - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_x)^2 + (\alpha_x - \alpha_y)^2]}$, so lehrt die Theorie, daß der Depolarisationsgrad ϱ des *unverschoben gestreuten* Lichts gegeben ist durch

$$\varrho \equiv \frac{i}{I} = \frac{6b^2}{45a^2 + 7b^2}.$$

Man sieht: das klassisch gestreute Licht ist linear polarisiert ($i = 0$, $\varrho = 0$), wenn $b = 0$, d. h. wenn $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z$; das Molekül ist daher optisch isotrop und hat, wie etwa $C \cdot Cl_4$, auch in optischer Hinsicht Kugelsymmetrie. Der Maximalwert von ϱ ist $\varrho = 1/2$ für „vollkommene" Anisotropie (z. B. $\alpha_x = \alpha_y = 0$; $a = \frac{1}{3}\alpha_z = \frac{1}{3}b$).

c) Der *Raman-Effekt* entsteht, wenn das soeben besprochene und für die klassische Streuung verantwortliche induzierte Dipolmoment M durch die gleichzeitig stattfindende Schwingung des Atomgerüstes periodisch modifiziert wird. Da die Abhängigkeit dieses Momentes von den Moleküleigenschaften durch die Verschieblichkeit α gemessen wird, so muß eine periodische Modifikation des Momentes M durch eine periodische Modifikation von α bedingt sein. Wird die betreffende Schwingung des Atomgerüstes durch die periodische Bewegung einer passend gewählten sog. „Normalkoordinate" q beschrieben, etwa durch $q = Q\cos 2\pi\omega t$, *so muß sich α mit q ändern*, damit sich die Atomschwingung der Elektronenschwingung bemerkbar machen und überlagern kann. Wie immer der Zusammenhang $\alpha = f(q)$ sein mag, für kleine Änderungen von q (kleine Amplituden der Atomschwingung), also in der Nähe der Gleichgewichtslage $q = 0$, läßt sich die Funktion als linear approximieren, so daß

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_{q=0} = \frac{\alpha - \alpha_0}{q} \quad \text{oder} \quad \alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 \cdot q.$$

Daher besteht das für die Streuung maßgebende Moment:

$$M = \alpha \cdot \mathfrak{E} = \alpha_0 \mathfrak{E} + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q \cdot \mathfrak{E}$$

aus einem von der Atomschwingung q unabhängigen und einem von q abhängigen Teil; wie eine einfache Rechnung (Einsetzen von $q = Q\cos 2\pi\omega t$ und $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \cos 2\pi\nu t$) zeigt, liefert ersteres die Streustrahlung mit der Frequenz ν (klassische Streuung), letzteres die verschobene Raman-Strahlung mit der Frequenz $\nu - \omega$.

Ebenso wie die klassische Streuung bezüglich ihrer Intensität von α, bezüglich ihrer Depolarisation von der optischen Anisotropie b und der mittleren Verschieblichkeit a (alle Größen bei nichtschwingendem Atomgerüst) abhängt, ebenso hängen Intensität und Depolarisation ϱ der Raman-Linie von den *Änderungen* α', a', b' ab, die

[1] Der übliche Ausdruck „Polarisations-Ellipsoid" wird, um Verwechslungen mit der „Polarisation des Lichtes" vorzubeugen, hier vermieden.

diese Größen bei der Schwingung des Atomgerüstes erleiden. Speziell der Depolarisationsgrad ϱ wird:

$$\varrho \equiv \frac{i}{I} = \frac{6b'^2}{45a'^2 + 7b'^2}.$$

In einfachen Fällen kann man sich diese Änderungen von a veranschaulichen, wenn man wieder die gegenseitige Influenz der Atome und ihre Abhängigkeit von der beim Schwingen veränderlichen Atomentfernung heranzieht. Z. B. ist von den Schwingungsformen des linearen Modells $Y \cdot X \cdot Y$ (A_1, A_2, A_3 in Fig. 17) nur A_1 Raman-aktiv, dafür aber optisch inaktiv. Dagegen sind A_2 und A_3 optisch aktiv, aber Raman-inaktiv; bei A_3 ist die Atomentfernung beim Durchgang durch die Ruhelage am kleinsten, die gegenseitige Influenz und daher auch die scheinbare Verschieblichkeit α haben in dieser Lage ihr Maximum; daher ist $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ gleich Null, die Raman-Linie ist „verboten". Bei A_3 ist α beim Durchgang durch die Ruhelage ein Minimum, daher die Ableitung von α wieder Null, und ebenso die Intensität der Raman-Linie. Bei A_1 dagegen bleibt $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$ endlich.

§ 13. *Auswahl- und Polarisationsregeln beim Raman-Effekt.*

Um die von der Theorie abgeleiteten *allgemeinen* Regeln kurz wiedergeben zu können, muß zuerst einiges über die Systematik der Schwingungsformen erwähnt werden.

Vereinigen sich s Atome zu einem Molekül, so bringen sie $3s$ Bestimmungsstücke (Freiheitsgrade) mit, von denen nur 6 zur Beschreibung der Translation und Rotation des Moleküls als Ganzes nötig sind, daher $3s-6$ zur Beschreibung „innerer" Bewegungen zur Verfügung stehen; das können nur Schwingungen sein. Da jede Schwingungsform durch ein einziges Bestimmungsstück (z. B. die Frequenz) eindeutig charakterisiert ist, muß es $3s-6$ verschiedene Schwingungsformen geben. Da weiter ein nicht ringförmiges Molekül $s-1$ Bindungen hat, da jeder Bindung eine Valenz- und zwei Deformationsschwingungen möglich sind (7), so gibt es $s-1$ „Valenz-" und $2s-5$ „Deformationsfrequenzen".

Besitzt das Molekül Symmetrie-Eigenschaften, so läßt sich noch Genaueres über die Schwingungsformen aussagen. Denn es können, wie sich theoretisch beweisen läßt, *nur* Schwingungsformen auftreten, die bezüglich der vorhandenen Symmetrie-Elemente entweder *symmetrisch* oder *antisymmetrisch* oder die *entartet* sind. Beispiele für diese 3 Typen von Schwingungsformen zeigt Fig. 17.

A und *B*, das lineare bzw. gewinkelte symmetrische Modell $Y \cdot X \cdot Y$ weisen auf: eine symmetrische Valenzschwingung A_1 bzw. B_1, eine asymmetrische Valenzschwingung A_2 bzw. B_2 und eine symmetrische Deformationsschwingung A_3 bzw. B_3. Beim Übergang zum symmetrischen dreiatomigen Ring (z. B. Cyclopropan) werden die zur Form C_3 und C_3 gehörigen Frequenzen gleich groß; mit passender Phasendifferenz superponieren sich die beiden Formen zur „entarteten" Schwingung, bei der sich die 3 Atome auf Kreisen bewegen (in C_3 angedeutet); die Schwingung ist „zweifach entartet", d. h. sie würde bei Störung der Symmetrie in *zwei* frequenzverschiedene Formen C_3 und C_3 aufspalten. In *D* sind Schwingungsformen des Sechserringes gezeichnet ($\cdot$ bedeutet: vor, $\times$ bedeutet: hinter der Papierebene gelegen), die durchweg asymmetrisch oder symmetrisch zu der auf der Papierebene senkrechten p-zähligen Symmetrieachse sind, je nachdem ob $p = 6$ oder $p = 3$ ist. Wesentlich ist, daß in allen diesen oder komplizierteren Fällen abgezählt werden kann, wie viele Formen gegebenenfalls dem einen oder anderen Typus angehören.

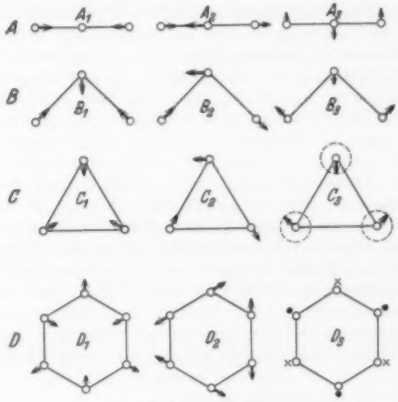


Fig. 17. Schwingungsformen.

Die Theorie untersucht nun, wie sich das Verschieblichkeitsellipsoid (bzw. die Größen a und b) ändert, wenn Symmetrie-Elemente vorhanden sind und die Schwingungen symmetrisch, asymmetrisch oder entartet sind. Sie kommt zu folgendem allgemeinen Ergebnis:

Ist das anregende Licht unpolarisiert, dann ist die Depolarisation ϱ einer Raman-Linie *nur* dann kleiner als $\varrho = 6/7$, wenn die zugehörige Atomschwingung bezüglich *aller* vorhandenen Symmetrie-Elemente symmetrisch ist. Ist sie auch nur bezüglich eines einzigen Symmetrie-Elementes asymmetrisch oder ist sie entartet, dann ist die Linie entweder verboten oder, wenn sie auftritt, ist $\varrho = 6/7$. Auf die engeren Auswahlregeln, die aussagen, bei welchen Symmetrie-Elementen und Schwingungsformen die Schwingung inaktiv wird, und auf die Polarisationsregeln bei linear oder zirkular polarisiertem Primärlicht [BÄR, HANLE (8)] sei nicht näher eingegangen, vielmehr auf PLACZEK (2) und CABANNES (3) verwiesen.

§ 14. *Anwendungsbeispiele.*

a) Intensität und Bindungscharakter. KRISHNAMURTI (9) zeigte durch systematische Untersuchung anorganischer Chloride, daß die Intensität der Raman-Linie abnimmt, je mehr die zugehörige Bindung den Charakter der Homöopolarität verliert, und endlich für rein jonogene Bindung verschwindet. Bei letzterer gehört das Elektronengerüst nur mehr dem Anion an und die Verschieblichkeit wird unabhängig von der Ionenentfernung; daher $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0 = 0$.

b) Polarisation und Linienzahl in Abhängigkeit von der Molekülsymmetrie. Die Moleküle XY_4 und XY_3 sollen (nach § 13) $3s-6=9$ bzw. 6 Schwingungsformen aufweisen, und zwar 4 bzw. 3 Valenz- und 5 bzw. 3 Deformationsschwingungen. Besitzen aber diese Moleküle die Symmetrie eines schwerpunktbesetzten regelmäßigen Tetraeders bzw. einer höhensymmetrischen Pyramide, dann treten Entartungen auf und die Zahl der *verschiedenen* Frequenzen muß sich in beiden Fällen auf 4 reduzieren. Die folgende Tabelle vergleicht Erwartung und Beobachtung in bezug auf Zahl und Polarisationsgrad der Raman-Linien; $\omega\,(s)$ bedeutet eine totalsymmetrische, $\omega\,(2)$ oder $\omega\,(3)$ eine zwei- bzw. dreifach entartete Schwingung. Der Einheitlichkeit halber wurden nur Beobachtungen von CABANNES-ROUSSET (10) verwendet. Im wesentlichen herrscht Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Abweichungen bei $C \cdot Cl_4$ deuten darauf hin, daß die Voraussetzung der Tetraedersymmetrie nicht vollkommen zutrifft. Bei dieser Gelegenheit sei auch auf die schönen Untersuchungen von LANGSETH (11) verwiesen, der an der Feinstruktur der Raman-Linie von $C \cdot Cl_4$ die Anwesenheit von Chlorisotopen nachweisen konnte.

Tabelle 12. Benzolspektrum.

Raman-Effekt			Ultrarot	
ω	I	ϱ	ω	I
605	m.	0,86	—	—
—	—	—	778	m.
849	s.	0,86	849	st.
991	s. st.	0,07	—	—
—	—	—	1023	s. st.
1178	m.	0,86	1153	st.
—	—	—	1400	m.
—	—	—	1480	s. st.
1584	st.	0,86	—	—
1606	s.	0,86	—	—

schwingungen durch Resonanz angeregt werden können, folgt nach § 12 sofort, daß die 6 Kohlenstoffatome nicht alle untereinander gleichartig sein können. Eine 6zählige Symmetrie-Achse ist daher ausgeschlossen. Sind aber die *C*-Atome verschieden geladen, so müssen sie in *einer* Ebene liegen, andernfalls hätte Benzol ein permanentes Dipolmoment senkrecht zur Symmetrie-Ebene. Aus dem hohen Polarisationsgrad der Linie $\omega = 991$ folgt [PLACZEK (2), WEILER (13)], daß sie eine totalsymmetrische Schwingung sein muß, die daher *in* der Benzolebene erfolgt. Aus dem weiteren Umstand, daß diese Linie nur bestehen bleibt bei mono-, 1,3-di- und 1,3,5-Trisubstitution folgt (14), daß es sich um eine Schwingung handelt, die in 1,3,5 Knoten ausbilden kann; weil sie totalsymmetrisch sein muß, folgt, *daß die Benzolsymmetrie eine trigonale ist.* Auch die nähere Untersuchung der spektralen Auswirkungen verschiedener Annahmen über die Benzolsymmetrie führen CABANNES-ROUSSET (10) zu demselben Schluß. Trigonale Symmetrie hätte das Kekulé-Modell, hätte aber auch eine von BONINO (15) vorgeschlagene interessante Lösung, doch muß diesbezüglich

Tabelle 11. Polarisations-Verhältnisse in XY_4 und XY_3.

		Deformations-Schwingung				Valenz-Schwingung			
Erwartet für	XY_4	$\omega_4\,(2)$	$\varrho=0{,}86$	$\omega_3\,(3)$	$\varrho=0{,}86$	$\omega_1\,(s)$	$\varrho<0{,}86$	$\omega_2\,(3)$	$\varrho=0{,}86$
Beobachtet für	CCl_4	218	0,83	314	0,76	458	0,05	762, 790	0,86
	$SiCl_4$	151	0,86	221	0,86	425	0,05	607	0,86
	$TiCl_4$	120	0,86	144	0,86	386	0,12	497	0,85
	$SnCl_4$	105	0,86	130	0,86	368	0,05	403	0,63
Erwartet für	XY_3	$\omega_4\,(2)$	$\varrho=0{,}86$	$\omega_3\,(s)$	$\varrho<0{,}86$	$\omega_2\,(2)$	$\varrho=0{,}86$	$\omega_1\,(s)$	$\varrho<0{,}86$
Beobachtet für	PCl_3	190	0,90	258	0,29	484	0,86	511	0,14
	$AsCl_3$	158	0,86	194	0,61	370	0,86	405	0,08

c) Die Symmetrie des Benzolringes.

In Tabelle 12 sind die Hauptlinien [bezügl. weiterer ganz schwacher Linien vgl. z. B. GRASSMANN-WEILER (12)] des Benzolspektrums im Raman-Effekt und in Absorption mit ihrer Intensität I (s = schwach, m = mittel, st = stark) und ihrem Depol.-Grad ϱ im Frequenzgebiet der Ringschwingungen zusammengestellt. Schon allein aus dem Umstand, daß in diesem Gebiet überhaupt Absorptionsstellen vorkommen, also Ring-

sowohl als in bezug auf andere wertvolle Studien dieses Autors auf die Originalliteratur verwiesen werden.

IV. Teil. Quantitative Verwertung der Schwingungs-Spektren.

In diesem IV. Teil soll gezeigt werden, wie die Ergebnisse des Raman-Effektes in bezug auf die ermittelte Frequenz*höhe* der quantitativen Ermittelung von Moleküleigenschaften (Kraftverhält-

nisse und räumliche Konfiguration) zugeführt werden können und welche Schwierigkeiten hier noch bestehen.

§ 15. *Zweiatomige Moleküle oder Radikale.*

Bereits in § 5 wurde betont, daß gegen die Anwendung der mechanischen Grundgleichung 1

$$\omega^2 = C\frac{f}{\mu}\left(\text{mit}\ \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) \qquad \text{(Gl. 1)}$$

auf schwingungsfähige zweiatomige *Moleküle* keine Bedenken bestehen. Sie gestattet es, aus den bekannten Werten für die Kernfrequenz ω und für die beteiligten schwingenden Atommassen m_1 und m_2 die „Federkraft" f zu berechnen, die bei Veränderung der Atomdistanz r_0 um den Betrag x die rücktreibende Kraft $P = f \cdot x$ auftreten läßt, die Schwingung ermöglicht und ihre Frequenz bedingt. Auch auf zweiatomige *Radikale* ist Gl. 1 noch anwendbar, wenn nachgewiesen wurde, daß die mitschwingenden Massen noch definiert sind und nicht durch die Besetzung der freien Valenzen des Radikals geändert wurden; daß also die „innere Gruppenschwingung" nur konstitutiv beeinflußt wird, das restliche Molekül aber an der Schwingung nicht teilnimmt (vgl. § 7).

Nun bedeutet f seiner Definition nach jene rücktreibende Kraft, die bei der Distanzverlängerung um 1 cm ins Spiel tritt. Da eine solche Verlängerung unmöglich ist, haben die Zahlenwerte für f keine physikalische Realität. Weil bei der Schwingung die rücktreibende Kraft P vom Wert $f \cdot 0 = 0$ bis zum Wert $f \cdot a$ in der Amplitude linear zunimmt, kann man mit Vorteil den Ausdruck $K = \frac{a}{2} f$ als „mittlere rücktreibende Kraft während der Schwingung" einführen; man berechnet K aus $K = C'\sqrt{\mu \cdot \omega^3}$.

Aus dem für f oder K erhältlichen Zahlenmaterial seien nur einige wenige Angaben herausgegriffen. In Tabelle 13 werden die K-Werte für

Tabelle 13. Mehrfache Bindungen.

Bindung	$K \cdot 10^4$	Bindung	$K \cdot 10^4$	Bindung	$K \cdot 10^4$
C—C	2,05	C=C	3,88	C≡C	6,32
C—N	2,22	C=N	4,09	C≡N	6,17
C—O	2,25	C=O	4,49	C≡O	6,28
Mittel . .	2,17	Mittel. .	4,15	Mittel . .	6,26

ein- und mehrfache Bindungen verglichen. Sicherlich ist das für die Zahlen verwendete Ausgangsmaterial noch nicht einwandfrei; z. B. wird C—N aus Methylamin $H_3C—NH_2$, C = N aus der entsprechenden Gruppe in den Oximen (16), C ≡ N aus den Nitrilen berechnet, so daß die verwendeten ω-Werte trotz Mittelbildung kaum frei von zufälligen konstitutiven Einflüssen (vgl. für C = O z. B. Tabelle 15) und daher um einige Prozente unsicher sind. Die Tabelle zeigt, daß die bei der Schwingung durchschnittlich in Anspruch genommene rücktreibende Kraft K sich für ein-, zwei-, dreifache Bindungen verhält wie

2,17 : 4,15 : 6,26 oder wie 1 : 1,9 : 2,9.

Es hat daher den Anschein, als ob man in der Größe K ein quantitatives Analogon zu den Strichsymbolen der Chemie hätte, und es ist naheliegend, den Wert der „Bindekraft" wenigstens provisorisch durch K zu messen (17), vorausgesetzt, daß diese „Bindekraft" nicht etwa als der einzige für Affinitätsäußerungen maßgebende Faktor angesehen wird.

Mit der Dissoziationsarbeit E^* stehen weder f noch K in einfachem Zusammenhang: Denn E^* ist jene Arbeit, die nach dem mechanischen Bild aufgewendet werden muß, um die Feder bis zur „Abreißamplitude" a^* zu spannen. Diese Arbeit wird, entgegen der mittleren Kraft $K^* = f\frac{a^*}{2}$, auf dem Wege a^* geleistet, daher ist $E^* = K^* \cdot a^*$. Diese Abreißamplitude ist allein aus der Kenntnis der Grundfrequenz ω nicht direkt zu ermitteln. Kennt man aber, etwa aus thermochemischen Messungen, den Wert E^*, aus dem Schwingungsspektrum den Wert f, dann ist a^* berechenbar; es zeigt sich, daß a^* für gleichartige Bindungen, z. B. für die Hydride X · H, fast gar nicht variiert, selbst wenn X weitgehend geändert wird. Um so mehr kann man es als konstant voraussetzen für Bindungen, die sich nur durch konstitutive Einflüsse voneinander unterscheiden. Ist daher z. B. für *eine* CH-Bindung E^* bekannt (z. B. $E^* = 100$ kcal/Mol für die aromatische CH-Bindung), so läßt sich das E^* für CH-Bindungen in anderen Molekülen aus den beobachteten Werten für f berechnen. Man erhält so für E^* (CH) die Zahlen der Tabelle 14.

Tabelle 14.
Dissoziationsarbeit E^* in kcal/Mol für CH.

Molekül	E^*	Molekül	E^*	Molekül	E^*
$H \cdot CO \cdot CCl_3$	88,4	$H \cdot CO \cdot OH$	93,8	$ClHC=CHCl$	102
$H \cdot CO \cdot NH_2$	89,5	$H \cdot C \cdot Cl_3$	97,9	$HC\equiv N$	111
$H \cdot CO \cdot H$	93,5	$H \cdot C_6H_5$	100	$HC\equiv CH$	119

Die Thermochemie kennt *nur zwei* verschiedene Werte für E^* (CH), nämlich für die aliphatische und aromatische CH-Bindung. Da z. B. von der ganzen Trennungsarbeit des Moleküls H · CN der Wert 92 kcal/Mol für aliphatische CH-Bindung abgezogen wird, der laut Tabelle 14 um 111 − 92 = 19 kcal zu klein ist, so fällt die Trennungsarbeit für die C ≡ N-Bindung zu groß aus; die Thermochemie gibt 166 an, während man aus optischen Messungen den um 18 kleineren Wert 148 erhält. Die Berücksichtigung solcher Aussagen der Schwingungsspektren kann daher zu einer ganz wesentlich verfeinerten Verwertung der thermochemischen Messungen führen.

Endlich sei noch durch die Zahlen der Tabelle 15 an der Änderung der K-Werte die Änderung der Bindefestigkeit der Carbonylgruppe verfolgt, die

das Eintreten der Substituenten X in die Moleküle $H_3C \cdot CO \cdot H$ und $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$ (Acetaldehyd und Benzaldehyd) zur Folge hat. Man sieht erstens, daß der Gang der Zahlen für K (CO) in beiden Fällen der gleiche ist und zweitens, daß er dem Gang des Dipolmoments μ (letzte Zeile der Tabelle) der Bindung C—X parallel verläuft. Man erhält einen *quantitativen* Zusammenhang (18) zwischen Dipolmoment und Bindefestigkeit, der ein Analogon zu der in der Chemie bekannten qualitativen Feststellung ist: „Ein negativierender Substituent erhöht die für die Abspaltung negativer Dipolenden nötige Aktivierungsenergie."

lichen Winkel zwischen den Valenzrichtungen besonders gut angepaßt.

Die beiden BJERRUMschen Annahmen sind zwar einfach und plausibel, sind aber durchaus nicht die einzig möglichen. Z. B. könnte ja im Molekül *sowohl* eine Kantenbindung f' *als* eine Valenzwinkelspannung d wirksam sein; dies ist sogar sehr wahrscheinlich. Im Molekül $Cl-(CH_2)-Cl$ (CH_2 als einheitliche Masse mit $M = 14$ aufgefaßt) ist der tetraederförmige Aufbau, also Größe und Stabilität des Tetraederwinkels, vermutlich durch Eigenschaften des zentralen C-Atoms bedingt, also nicht durch Zentralkräfte f', die ihren Ursprung in den Chloratomen haben, erfaßbar; letztere Kräfte sind dagegen nötig und nicht durch Valenzwinkelspannungen ersetzbar, wenn man an die doch sicher vorhandene elektrostatische Wechselwirkung der beiden negativen Chloratome denkt. Wieder besteht grundsätzlich gar keine Schwierigkeit, ein derart kompliziertes Kraftsystem durchzurechnen. Erstens aber sind Fälle bekannt (z. B. $C \cdot Cl_4$), wo man auch mit dieser erweiterten und natürlich besser anschmiegsamen Beschreibung quantitativ nicht vollkommen ausreicht (19), und zweitens kann unter Umständen eine rein praktische Schwierigkeit eintreten: Würde man konsequenterweise auch Dreimassenmodelle so behandeln, dann hätte man 4 anzupassende Molekülkonstanten, nämlich f, f', d, α, zur Verfügung. Nun besteht die eigentliche Aufgabe aber darin, aus den beobachteten Werten für ω_i die Konstanten zu berechnen; diese Aufgabe wäre hier unbestimmt, da man nur 3 Werte für ω kennt und daraus nicht 4 Materialkonstante eindeutig errechnen kann.

Tabelle 15.
Konstitutiver Einfluß des Substituenten X auf die Festigkeit der C = O-Bindung.

	$X = NH_2$	$X = CH_3$	$X = H$	$X = OCH_3$	$X = Cl$	$X = Br$	im Molekül
$K \cdot 10^4$	4,08(?)	4,45	4,47	4,56	4,80	4,85	$H_3C \cdot CO \cdot X$
$K \cdot 10^4$	4,23	4,33	4,40	4,49	4,58	4,76	$C_6H_5 \cdot CO \cdot X$
$\mu \cdot 10^{18}$	+1,5	+0,4	—	−1,2	− 1,5	−1,5	$C_6H_5 \cdot X$

§ 16. *Allgemeines über die Berechnung der Frequenzhöhen in Molekülen mit mehr als 2 Atomen.*

Geht man bei der Beschreibung des Zusammenhanges zwischen Frequenz*höhe* und Molekülstruktur vom zweiatomigen Molekül über zum dreiatomigen, z. B. von der Gruppe —SH zum Molekül H · S · H, dann ergibt sich sofort eine grundsätzliche Schwierigkeit in der theoretischen Ermittelung der Schwingungsfrequenzen: Das gewinkelte Molekül $H{\diagup}{}^{S}{\diagdown}H$ *muß*, da es erfahrungsgemäß schwingungsfähig ist, eine *stabile* Ruhelage haben, um die es schwingen kann. Zur Aufrechterhaltung einer stabilen Ruheform genügen aber die *nur* in den Valenzrichtungen $\overline{SH}$ gelegenen Federkräfte f nicht, vielmehr müssen noch weitere Kräfte für die Erhaltung des Valenzwinkels α sorgen. Über diese Kräfte lassen sich aber ganz verschiedene Annahmen machen, die zwar meist (nicht immer) zu ähnlichen, aber nicht zu gleichen Aussagen über den Zusammenhang zwischen Frequenzhöhe und Kräften bzw. Raumform führen. So hat schon BJERRUM im Jahre 1914 für das gewinkelte dreiatomige Molekül zwei typische Annahmen durchgerechnet; einerseits nahm er an, daß alle inneren Kräfte Zentralkräfte zwischen den 3 Atomen sind und daß daher auch die beiden Wasserstoffatome im Beispiel SH_2 untereinander als durch eine (schwache) Valenzfeder f' verbunden angesehen werden müssen (sog. „Zentralkraftsystem"). Andererseits setzte er voraus, daß nur in den Valenzrichtungen SH Zentralkräfte f wirken und daß die Stabilität des Winkels α durch eine „Valenzwinkelspannung d" erzielt wird, die Änderungen des Winkels entgegenwirkt und anscheinend als eine Eigentümlichkeit des zentralen Atoms S und nicht der Substituenten H anzusehen ist. Dieses „Valenzkraftsystem" ist den Vorstellungen des Chemikers über die jedem mehrwertigen Atom eigentüm-

Will man aber die Kenntnis der Schwingungsspektren dem eigentlichen und letzten Zwecke, der quantitativen Ermittelung von Molekül*eigenschaften*, zuführen, dann bleibt derzeit kaum etwas anderes über, als irgendeine, zunächst natürlich möglichst einfache Annahme konsequent zu verfolgen, die theoretischen Ergebnisse mit der Erfahrung zu vergleichen und zu hoffen, daß die auftretenden Abweichungen den Weg zur zweckmäßigen Beschreibung finden lassen. Daß diese Hoffnung nicht unberechtigt ist, ergibt sich daraus, daß solche einfache Annahmen, z. B. die des Valenzkraftsystems, die *wesentlichen* Züge der Schwingungsspektren richtig wiedergeben, wenn auch keine vollkommene Übereinstimmung zu erzielen ist. Die feststellbaren Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment sind anscheinend keine grundsätzlichen, tragen vielmehr den

Charakter von „Abweichungen", denen in der Theorie durch „Korrekturen" in den Grundannahmen Rechnung getragen werden kann.

§ 17. *Einige Beispiele.*

Als Beispiele für die Aussagen, die aus der theoretischen Ermittelung der Modellschwingungen bezüglich der Frequenz*höhe* gewonnen werden können, seien die Spektren einiger Kohlenwasserstoffe besprochen. Zugrunde gelegt werden die Annahmen des Valenzkraftsystems. Gruppen, wie CH_3, CH_2, CH, werden wie näherungsweise einheitliche Massen mit $m = 15$, 14, 13 aufgefaßt. Ihre inneren Schwingungen, δ(CH) und ν(CH), werden nicht berücksichtigt.

a) *Allen* (20) $H_2C = C = CH_2$ zeigt trotz seiner 2 Doppelbindungen keine Linie im Gebiet um 1600 cm^{-1}. Sein Spektrum ist vielmehr:

$\omega_1 = 1074$ (15), δ(CH) = 1435 (3b),
ν(CH) = 2995 (15) und 3064 (4b).

Ein gestrecktes symmetrisches Molekül soll (vgl. A_1, A_2, A_3 in Fig. 17) eine totalsymmetrische Valenzschwingung ω_1 und je eine antisymmetrische Valenz- (ω_2) und Deformationsschwingung (ω_3) ausführen können. Aus Symmetriegründen (§ 12 und 13) sind ω_2 und ω_3 Raman-inaktiv. Für die symmetrische Schwingung liefert die Theorie die Aussage

$$\frac{1}{C}\omega_1^2 \equiv n_1^2 = \frac{f}{m}\left[1 + 2\frac{m}{M}\right].$$

Setzt man $m = 14$, $M = 12$ und für f einen aus verschiedenen Äthylenderivaten erhältlichen Mittelwert $f = 9{,}36 \cdot 10^5$ Dyn/cm ein, so ergibt sich berechnet $\omega_1 = 1067$, beobachtet $\omega_1 = 1074$.

b) Gesättigte Kohlenwasserstoffe. Um an einigen typischen Beispielen zu zeigen, daß die *wesentlichen* Züge der Schwingungsspektren schon mit ganz einfachen Annahmen theoretisch zu erfassen sind, wurden in Fig. 18 die beobachteten Spektren einiger gesättigter Kohlenwasserstoffe den berechneten gegenübergestellt, wobei folgende schematisierte Annahmen zugrunde gelegt wurden: Es handelt sich um Valenzkraftsysteme [Theorie von LECHNER (21)], in denen die Gruppen CH_3, CH_2, CH als einheitliche Massen schwingen (ihre inneren Schwingungen treten in der Rechnung nicht auf). Die Valenzfederkraft ist in *allen* Fällen gleich, und zwar $f = 3{,}80$, die Valenzwinkelspannung $d = 0{,}30 \cdot 10^5$ Dyn/cm; der Valenzwinkel α beträgt in Propan und Butan 116°, in Cyclopropan 60°, sonst 110° (Tetraederwinkel); die Intensität von symmetrischen Schwingungen [$\nu(s)$, $\delta(s)$] ist groß gegenüber der von antisymmetrischen [$\nu(as)$, $\delta(as)$] oder entarteten [$\nu(2)$ bedeutet z. B. eine zweifach entartete Schwingung]. Zur Erläuterung sei noch hinzugefügt:

In Propan ist: $\omega_1 = \nu(s)$, $\omega_2 = \nu(as)$, $\omega_3 = \delta(s)$.
In Cyclopropan[1] ist: $\omega_1 = \nu(s)$, $\omega_{2,3} = \nu(2)$.
In i-Butan ist: $\omega_1 = \nu(s)$, $\omega_2 = \nu(2)$, $\omega_3 = \delta(s)$, $\omega_4 = \delta(2)$.
In Tetramethylmethan ist: $\omega_1 = \nu(s)$, $\omega_2 = \nu(3)$, $\omega_3 = \delta(2)$, $\omega_4 = \delta(3)$.

Die Figur läßt sofort erkennen, daß trotz der schematisierten Annahmen über die Molekülkonstanten α, f, d der spektrale *Typus* hinsichtlich Zahl, Lage und Intensität richtig wiedergegeben wird; die quantitative Übereinstimmung in der Frequenzhöhe ließe sich durch Anpassung der Werte für α, f, d noch merklich verbessern, vollkommene Übereinstimmung aber bei Isobutan und Tetramethylmethan nicht erreichen.

Einen besonderen Fall stellt *n*-Butan dar: Eine 4-Massen-Kette dürfte im Frequenzbereich der Kettenschwingungen (unter 1200) maximal nur 3 Valenz- und 3 Deformationsfrequenzen aufweisen; man (23) findet jedoch in diesem Bereich ihrer neun. Daher hat LECHNER (21) die Existenz zweier Molekülformen angenommen, der „Zickzackform" *und* der „Wannenform", und hat, die Valenzkraftformel für *ebene* Systeme verwendend, gute Übereinstimmung erzielt; nur fehlen in der Beobachtung einige tiefe Frequenzen, was aber nicht verwunderlich wäre. In Fig. 18 sind zuerst die zugehörigen berechneten Einzelspektren gezeichnet, hierauf die Superposition beider, wobei aber die zu wählenden Intensitätsverhältnisse unbekannt sind. Auf die quanti-

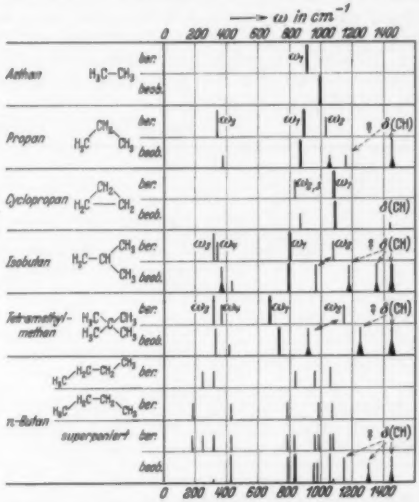


Fig. 18. Berechnete und beobachtete Spektren von Paraffinen.

tative Übereinstimmung darf in diesem Falle kein Gewicht gelegt werden, denn es wurde dabei noch nicht Rücksicht auf die Auswahlregeln genommen.

[1] Die entartete Schwingung $\omega_{2,3}$ sollte Raman-inaktiv sein; ob das Auftreten dieser „verbotenen" Linie auf eine Unvollkommenheit der Symmetrie von C_3H_6 oder auf eine in der Theorie bei 3zähliger Symmetrieachse vorgesehene Ausnahme zurückzuführen ist, bleibe dahingestellt.

Sind nämlich beide Molekülformen eben, dann sind zwar für die Wannen-Form [Symmetriegruppe C_{2v}] alle Schwingungen Raman-aktiv, für die Zickzackform jedoch wegen der höheren Symmetrie [C_{2h}] drei von den sechs Schwingungen „verboten". Immerhin dürfte durch LECHNERS Rechnung wenigstens qualitativ gezeigt sein, daß auch (vgl. § 6) aus dem Butanspektrum die Betätigung der freien Drehbarkeit gefolgert werden kann.

c) Eine empirische Regel (22), die sich für manche Überschlagsrechnungen als nützlich erweist und überdies von grundsätzlichem Interesse ist, sei schließlich noch angeführt. Hat man es mit verschiedenen Molekülen zu tun, die alle gleichartige Bindungen aufweisen (z. B. in Kohlenwasserstoffen die Valenz- *und* Kantenbindungen C—C, wenn die CH-Frequenzen außer acht gelassen werden), dann läßt sich für solche Moleküle eine „charakteristische Frequenz" $\bar{\omega}$ angeben, die definiert ist durch:

$$\bar{\omega}^2 = \frac{1}{s-1} \sum \omega_i^2.$$

Das heißt, man hat die zur betreffenden Molekülform gehörigen Kettenfrequenzen ω_i zu quadrieren und die Summe der Quadrate $\sum \omega_i^2$ zu bilden, wobei k-fach entartete Frequenzen auch $k$mal als Summand zu setzen sind. Diese Summe ist durch $s-1$, d. i. die Zahl der gleichartigen Bindungen, zu dividieren und liefert dann $\bar{\omega}^2$. Inwieweit diese Regel für die Paraffine zutrifft, zeigt Tabelle 16; neben jeder Frequenz ist in Klammer der Grad k der Entartung angegeben.

Tabelle 16. Die charakteristische Frequenz $\bar{\omega}$.

	Äthan	Propan	Cyclo-Propan	n-Butan		i-Butan	Tetramethyl-Methan
	•—•						
ω_1	992 (1)	867 (1)	1188 (1)	834 (1)	793 (1)	796 (1)	734 (1)
ω_2	—	1055 (1)	867 (2)	960 (1)	983 (1)	967 (2)	925 (3)
ω_3	—	377 (1)	—	1060 (1)	1067 (1)	372 (1)	336 (2)
ω_4	—	—	—	320 (1)	430 (1)	436 (2)	415 (3)
$\omega_5 + \omega_6$	—	—	—	?	?	—	—
$\bar{\omega}$	992	1001	986	974	988	1001	981

Die behauptete Konstanz von $\bar{\omega}$ (letzte Zeile) ist bei einem mittleren Fehler von ± 1% recht gut erfüllt.

§ 18. *Schlußbemerkung.*

Trotz dem von der Schriftleitung in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellten großen Raum, konnte in diesem Bericht nur ein ganz allgemeiner Überblick gegeben und durch herausgegriffene Beispiele erläutert werden. Die Molekülspektren sind eben nicht nur ein außerordentlich dankbares, sondern auch außerordentlich problemreiches Forschungsgebiet, das von Theorie und Experiment bisher trotz intensiver Arbeit nur in ganz unzureichender Weise ausgeschöpft werden konnte. Die Molekülforschung wurde durch RAMAN um eine Methodik bereichert, von deren Ergebnissen eine ganz wesentliche Vertiefung unserer Kenntnisse über die Molekülstruktur zu erwarten ist.

Literatur:

1. C. MANNEBACK Z. Physik **61**, 593 (1930). — 2. G. PLACZEK, Z. Physik **70**, 84 (1931) — Leipziger Vorträge **71** (1931). — 3. J. CABANNES, I. ROCARD, J. de physique **10**, 52 (1929) — J. CABANNES, Ann. de Phys. **18**, 286 (1932). — 4. C. J. BREST ER, Dissert. Utrecht 1923. Auch E. WIGNER, Abh. d. Ges. der Wiss. Göttingen 1930. — 5. L. SILBERSTEIN, Phil. Mag. **33**, 92, 215, 521 (1927); Abb. 16 nach H. A. STUART, H. VOLKMANN, Z. Physik **80**, 107 (1933). — 6. J. CABANNES, La Diffusion moléculaire de la lumière (Les Presses Universit. Paris 1929). — 7. R. MECKE, Leipziger Vorträge **23** (1931) — Z. Physik **64**, 173 (1930); **16**, 409, 421 (1932); **17**, 1 (1932). — 8. R. BÄR, Naturwiss. **19**, 463 (1931) — W. HANLE, Naturw. **19**, 375 (1931) — Phys. Z. **32**, 556 (1931) — Ann. **11**, 885 (1931); **15**, 345 (1932). — 9. P. KRISHNAMURTI, Indian J. of Phys. **5**, 1, 113, 183, 663 (1930). — 10. J. CABANNES, A. ROUSSET, Ann. de Phys. **19**, 229 (1933). — 11. A. LANGSETH, Z. Physik **72**, 350 (1931). — 12. P. GRASSMANN, J. WEILER, Z. Physik **86**, 321 (1933). — 13. J. WEILER, Z. Physik **72**, 206 (1931). — 14. K. W. F. KOHLRAUSCH u. Mitarbeiter (DADIEU, JELE, PONGRATZ), Mh. f. Chem. **58**, 428 (1931); **60**, 253; **61**, 426 (1932). — 15. G. B. BONINO, Acad. d. Sc. Bologna **11**, 25 (1933). — 16. G. B. BONINO, R. MANZONI-ANSIDEI, Z. physik. Chem. B **22**, 169 (1933). — 17. K. W. F. KOHLRAUSCH, Wien. Anzeiger 287 (1929). — 18. K. W. F. KOHLRAUSCH, Scientia **1932**, 169. — 19. Vgl. z. B. H. C. UREY, C. A. BRADLEY, Physic. Rev. **38**, 1969 (1932). — 20. M. BOURGUEL, L. PIAUX, Bull. Soc. Chim. Paris **51**, 1041 (1932) — H. KOPPER, A. PONGRATZ, Mh. f. Chem. **62**, 78 (1933). — 21. F. LECHNER, Dissert. Graz und Wien. Ber. IIa, **141**, 291, 633 (1932). — 22. K. W. F. KOHLRAUSCH, D. BARNÉS, An. Soc. espan. Fis. Quim. **30**, 733 (1932). — 23. S. BHAGAVANTAM, Indian. J. of Phys. **6**, 595 (1932) — J. W. MURRAY, D. H. ANDREWS, Journ. Chem. Phys. **1**, 406 (1933).

Kurze Originalmitteilungen.

Über eine einfache Methode zur Bestimmung von Spin und Statistik des Deutons.

In der Z. Physik **80**, 690 (1933) habe ich in Verallgemeinerung eines Resultats von MOTT[1] folgendes Theorem bewiesen: Untersucht man die Streuung von Teilchen, die nach dem COULOMBschen Gesetz aufeinander wirken, für den Fall, daß die zusammenstoßenden Teilchen gleichartig sind und den Spin I besitzen, so sagt die Wellenmechanik aus, daß sich die nach der NEWTONschen Mechanik zu erwartende Teilchenzahl mit dem Faktor

$$1 \pm \frac{2}{2I+1} \frac{\operatorname{tg}^4 \vartheta}{1+\operatorname{tg}^4 \vartheta} \cos(\varkappa \ln \operatorname{tg} \vartheta)$$

multipliziert, wobei das positive Zeichen im Falle der Bose-Statistik, das negative Zeichen im Falle der Fermi-Statistik Gültigkeit hat $\left(\varkappa = \frac{8\pi e^4 Z}{hv}\right)$.

Es ist unmittelbar klar, daß dieses Theorem durch bloße Beobachtung der Streuintensität bei 45°: $1 \pm \frac{1}{2I+1}$, Statistik und Spin der betreffenden Kerne zu bestimmen gestattet. Da das Deuton nach G. N. LEWIS und M. F. ASHLEY, Physic. Rev. (2) **43**, 837 (1933) den Spin 1 besitzen soll, wäre also unter Voraussetzung der Gültigkeit der Bose-Statistik die Streuintensität bei 45° gegenüber dem RUTHERFORDschen Wert um den Faktor 4/3 vergrößert. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß auch Spin und Statistik der Li-Kerne usw. in derselben einfachen Weise zu ermitteln sind, da bei den für das vorgeschlagene Experiment erforderlichen Geschwindigkeiten (10^8 cm/sec) sich die einzelnen Kerne im Li-Atom bzw. -Molekül wie freie Teilchen verhalten, da Bindungsenergie $\ll$ kinetische Energie.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität, den 15. Februar 1934. THEODOR SEXL.

Über die Abzweigungswinkel der Blattnervatur.

Daß die Blattnerven, die besonders bei den zarteren Nerven Leitbündel darstellen, nach dem Prinzip kleinsten Kraftverbrauches gebaut sind, soll kurz gezeigt werden,

C soll durch Leitungsbahnen mit dem Hauptnerv verbunden werden. Der kürzeste Weg ist AC. Da aber nach dem Gesetz von POISEUILLE der Widerstand einer kapillaren Strombahn dem Quadrat des Strombahnquerschnittes umgekehrt proportional ist, so wäre hier der Widerstand sehr groß. Der Energieverlust ist also geringer, wenn die Bahn über AB nach C führt, da der Hauptnerv AB größeren Querschnitt, daher auch geringeren Widerstand aufweist. So wird der spitze Winkel bei A in einen größeren bei B verwandelt. Die mathematische Darstellung führt zu folgendem Satz: Der Kosinus des Abzweigungswinkels ist gleich dem Verhältnis des Energieverlustes im Hauptnerv zu dem eines gleichlangen Seitennerven.

Daraus kann man die Tatsache erklären, daß die Ansatzwinkel der Seitennerven 1. Ordnung stets kleiner sind, als die der Seitennerven 2. Ordnung, die zumeist 90° betragen, während die anderen stets kleiner sind als R.

Friedburg, Oberösterreich, den 17. Februar 1934.
L. WEINBERGER.

Ein Anti-Pneumonie-Faktor in C-Vitamin-haltigen Früchten.

Besonders durch die Arbeiten von MELLANBY ist nachgewiesen, daß Vitamin A und ebenso Carotin außer ihrem Wachstumseffekt eine ausgesprochene Antiinfektionswirkung zeigen. Dieser wichtige Effekt konnte vor etwa 2 Jahren im hiesigen Institut an einem großen Versuchsmaterial eingehend bestätigt werden. Bei einer in der Tierabteilung des Instituts aufgetretenen Infektion mit Pasteurellose (Bacterium hemosepticum) wurden sämtliche A-frei ernährten jungen Ratten von der Infektion befallen, und zwar mit tödlichem Ausgang, während alle Ratten, deren Grundkost durch Vitamin A ergänzt war, von der Infektion verschont geblieben waren[1]. Durch Versuche gemeinsam mit S. GARD hatte sich gezeigt, daß es sich bei der Schutzwirkung des aufgenommenen Carotins und Vitamins A im wesentlichen *nicht* um Ausbildung von Antikörpern handelt, sonderen anderen Einflüssen zugeschrieben werden muß.

Die bei Bacterium antisepticum so außerordentlich deutliche Wirkung kommt bei anderen Infektionen viel unregelmäßiger zum Ausdruck, ganz besonders bei Infektionen mit Tuberkelbacillen.

Auf die wesentliche Analogie zwischen der Infektions-Empfänglichkeit bei Vitamin-A-Mangel einerseits und der Keratisierung der Vaginalschleimhaut bei Colpokeratose und der Augenschleimhaut bei Xerophthalmie hat der eine von uns bereits hingewiesen[2].

Eine besondere, viel weniger studierte Gruppe von Antiinfektionswirkungen ist an Material geknüpft, welches reich an Vitamin C ist. Diese Wirkung tritt ganz besonders hervor bei *Pneumonie*, und zwar eignen sich Meerschweinchen ganz besonders als Versuchstiere. Auf Versuche in dieser Richtung und besondere Problemstellungen werden wir an anderer Stelle ausführlich zurückkommen.

Die antiinfektiöse Wirkung gewisser Fruchtsäfte, deren Vitamin-C-Reichtum nunmehr mengenmäßig feststeht, ist seit langem bekannt. Ganz besonders ist Zitronensaft sowie der Saft schwarzer Johannisbeeren und auch der von Vogelbeeren oft in der Volksmedizin als Mittel gegen Infektionen verwendet worden. Man hat in neuerer Zeit dem Vitamin C (der Ascorbinsäure) von SZENT GYÖRGYI auch diese Wirkung neben der antiskorbutischen zugeschrieben.

Es hat sich nun bei Versuchen an Meerschweinchen, welche von Pneumonie befallen waren, gezeigt, daß die antiskorbutische Wirkung der genannten Fruchtsäfte und ihre antiinfektiöse Wirkung gegen Pneumonie *nicht parallel* gehen, ferner daß die Antiinfektionswirkung des Zitronensaftes sehr *viel größer* ist, als dessen Gehalt an Ascorbinsäure entspricht, und daß nach Zerstörung der Ascorbinsäure durch Oxydation die antiinfektiöse Wirkung des Zitronensaftes sowie des Saftes schwarzer Johannisbeeren erhalten bleibt. Es liegt nahe, aus diesen Ergebnissen den Schluß zu ziehen, daß die genannten C-Vitamin-haltigen Fruchtsäfte einen besonderen Antipneumoniefaktor oder vielleicht einen allgemeiner wirksamen antiinfektiösen Faktor besitzen.

Alle Versuchs- und Kontrolltiere erhielten zur Grundkost (außer B- und D-Vitaminüberschüssen) täglich 10 γ Carotin. Auch die tägliche Zugabe von weiteren 10 γ Carotin an die Versuchstiere führte nur eine schnell vorübergehende Verbesserung ihres Zustandes herbei. Es liegt also sicher keine A-Avitaminose bzw. keine Carotinavitaminose vor.

Immerhin bleibt zu erwägen, ob dieser Faktor I erst in Zusammenhang mit einem anderen Bestandteil der Fruchtsäfte aktiv wird, oder ob etwa eine Gruppe der Ascorbinsäure in Verbindung mit dem Faktor I die genannte antipneumonische Wirkung ausübt. Mit der Isolierung des Antipneumoniefaktors sind wir beschäftigt.

Herrn Professor C. KLING und Herrn Dr. H. SÖDER danken wir für die freundliche Unterstützung bei den bakteriologischen Untersuchungen.

Stockholm, den 19. Februar 1934.
HANS v. EULER. MAJ MALMBERG.

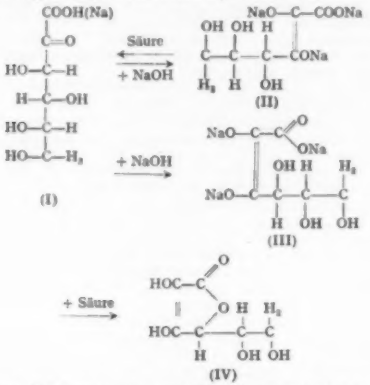
Eine Synthese des Vitamins C.

Die Konstitutionsermittlung des Vitamins C hat ergeben[3], daß dieses als ein Derivat einer 2- oder 3-Ketohexonsäure aufgefaßt werden kann. Für eine Synthese ist wichtig, daß das Vitamin der e-Reihe angehört, während die in der Natur vorkommenden, als Ausgangsmaterial zum Teil geeigneten Zucker fast ausschließlich zur d-Reihe gehören. Wir beschäftigen uns seit Mai 1933 mit diesem Probleme und konnten das Vitamin auf folgendem Wege synthetisieren. Sorbit (aus d-Glucose) wird über die e-Sorbose (mit Bacterium xylinum erhalten) in e-Sorbosazon verwandelt. Dies wird zum e-Sorboson gespalten und letzteres durch milde Oxyda-

[1] N. F. MOTT, Proc. roy. Soc. Lond. (A) **126**, 259 (1930).

[1] EULER, Bull. Soc. Chim. Biol. **14**, 853 (1932).
[2] EULER, Sv. Vet. Akad., Arkiv Kemi **11** B, Nr 19 (Oktober 1933).
[3] MICHEEL u. KRAFT, Hoppe-Seylers Z. **222**, 235 (1933) und frühere Mitteilungen.

tion in e-Sorburonsäure (2-Keto-e-gulonsäure) übergeführt, die als gut kristallisierendes Natriumsalz rein zu erhalten ist (I). I liegt wahrscheinlich in der Lactolform vor. Durch geeignete vorsichtige Behandlung dieses Salzes mit Alkali erhält man eine Lösung, die je nach der Alkalikonzentration bis zu 45 % einer Jod in saurer Lösung reduzierenden Substanz enthält. Sie ist als ein Gemisch von II und III neben unverändertem I anzusprechen. (Die Zahl der aufgenommenen Na-Atome soll offen bleiben.) Beim Ansäuern geht, je nach den dabei angewandten Reaktionsbedingungen, das Reduktionsvermögen langsam auf etwa 4—6 % zurück.



Dieser Rückgang, der weitgehend reversibel ist, entspricht wahrscheinlich dem Übergang der nichtlactonisierbaren trans-Form II in I bzw. ein Isomeres, während das bleibende Reduktionsvermögen dem Übergang der cis-Form (III) in IV, das natürliche Vitamin, zuzuschreiben ist. Das Vitamin konnte durch Fällungen als Bleisalz angereichert und durch weitere Trennungsoperationen in reiner Form erhalten werden und erwies sich nach Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Drehung und Reduktionsvermögen gegen saure Jodlösung und Silbernitratlösung als identisch mit dem Naturprodukt. Der gleiche Reaktionsgang, auf die 2-Keto-d-gluconsäure angewandt, führte wegen der ungünstigen Eigenschaften des entsprechenden Bleisalzes bisher nicht zum Ziele. Man könnte es für möglich halten, daß auch bei der Synthese des Vitamins in der Pflanze der weitverbreitete Sorbit und seine Oxydationsprodukte eine Zwischenstufe beim Übergang von d-Hexose (Glucose, Fructose) in e-Vitamin bilden[1].

Göttingen, Allgemeines Chemisches Universitäts-Laboratorium, den 28. Februar 1934[2].

Fritz Micheel und Kurt Kraft.

Sauerstoffsäuren des vierwertigen Cerium und Thorium.

Bisher waren keine Verbindungen bekannt, in denen Cerium und Thorium Sauerstoffsäuren bildeten. Man kann nun beim Betrachten der Toleranz bei Perowskit-Strukturen[3] aussagen, welche Kationen mit den zweiwertig negativen Anionen CeO_3 und ThO_3 Verbindungen vom Typus des Perowskit bilden können. Die Bedingung ist erfüllt für das zweiwertig positive Barium mit dem Ionenradius 1,43 Å. Es wurden sodann von mir die Verbindungen $BaCeO_3$ und $BaThO_3$ dargestellt. Diese zeigen tatsächlich Perowskit-Strukturen mit den Gitterkonstanten:

$BaCeO_3$ $a = 4{,}377 \pm 0{,}003$ Å
$BaThO_3$ $a = 4{,}480 \pm 0{,}003$ Å

Zum Vergleich sei noch die Gitterkonstante des $BaZrO_3$ erwähnt:

$BaZrO_3$ $a = 4{,}176 \pm 0{,}003$ Å

Die Verbindungen $BaCeO_3$ und $BaThO_3$ bilden die ersten bekannten Beispiele eines Cerats und Thorats.

Göttingen, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, den 28. Februar 1934. Alex Hoffmann.

Dichroismus des Außengliedes der Stäbchenzellen der Froschnetzhaut verursacht durch den Sehpurpur.

Seit langem weiß man, daß die Außenglieder der Stäbchenzellen in frischem Zustande positiv einachsig doppelbrechend sind (optische Achse parallel der Stäbchenlänge). Andererseits ist bekannt, daß doppelbrechende Strukturteile von Geweben durch Behandlung mit organischen Farbstoffen und gewissen Elementen (vornehmlich Metallen) künstlich dichroitisch gemacht werden können, so auch die Außenglieder der Stäbchenzellen vom Frosch durch Goldeinlagerung; gelegentlich findet man auch Dichroismus doppelbrechender Gewebe verursacht durch Einlagerung eines natürlichen Farbstoffes wie bei den roten Federn gewisser Papageien[1].

Angesichts solcher Tatsachen verlockt es zur Prüfung, ob nicht der im Außenglied der Stäbchen eingelagerte *Sehpurpur* diesen Gebilden Dichroismus verleiht. Entnimmt man dem Auge eines Frosches, der einige Stunden im Dunklen gehalten wurde, unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln gegen das Ausbleichen des Sehrots die Netzhaut, bringt sie mit etwas Augenflüssigkeit auf einen Objektträger unter Deckglas und beobachtet dann sogleich das Präparat unter dem Mikroskop über eingeschaltetem drehbaren Polarisator, so läßt sich mit aller Sicherheit folgendes beobachten: Gruppen parallel übereinander gelegener Stäbchen erscheinen *farblos*, wenn die Stäbchenlänge mit der Schwingungsrichtung des Polarisators zusammenfällt, *rosa*, wenn die genannten Richtungen gekreuzt sind. Wie danach zu erwarten, liegt das Maximum der Absorption im grünen Licht (Dichroismus grün-schwarz); im grünen Licht kann der Dichroismus selbst an *einzelnen* Stäbchen nachgewiesen werden; auch im blauen Licht ist (freilich schwächerer) Dichroismus zu beobachten, nicht aber im gelben und roten. Der Dichroismus verschwindet nach einiger Zeit durch Ausbleichen des Sehrots; doch läßt sich die Beobachtung am gleichen Präparat mehrfach wiederholen, indem bisher unbelichtete Stellen zur Prüfung herangezogen werden. Der Dichroismus nötigt zu dem Schluß, daß der Sehpurpur in regelmäßiger Ordnung hinsichtlich der Feinstruktur des Außengliedes eingelagert ist. Weiter liegt es nahe, zu prüfen, ob dieser als *dichroitisch* erkannte Teil der Retina an der Entstehung der Haidingerschen Büschel beteiligt ist.

Ich benutze die Gelegenheit, darauf hinzuweisen, daß ich mich zu den Darlegungen von V. Franz betr. die angebliche *Spirale* in den Stäbchen der Netzhaut [Naturwiss. *21*, 578 bis 579 (1933) — Biol. Zbl. 54, 76—83 (1934)] an anderer Stelle im Zusammenhang mit einer Gesamtdarstellung der Doppelbrechung der Stäbchenaußenglieder, in der auch obige Befunde näher ausgeführt werden sollen, eingehend äußern werde; hier mag die Bemerkung genügen, daß ich auch *nach* den Darlegungen von Franz bei meinem Standpunkt verharren muß.

Gießen, Zoologisches Institut, den 4. März 1934.
W. I. Schmidt.

Cytochrom und sauerstoffübertragendes Ferment.

Cytochrom nannte Keilin im Jahre 1925 drei Hämochromogene, die charakterisiert waren durch die Lage ihrer Absorptionsbanden (α-Banden im grün und im gelbrot) und durch ein sehr besonderes chemisches Verhalten: die Unfähigkeit, mit Sauerstoff oder mit Kohlenoxyd oder mit Blausäure zu reagieren.

Vor kurzem ist in Essigbakterien neben den Cytochrombanden eine Bande im gelb entdeckt worden[2], die von einer autoxydabeln Häminverbindung herrührt. Die Bande wird

---

[1] Für die Arbeit standen uns Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Firma E. Merck, Darmstadt, denen auch an dieser Stelle gedankt sei, zur Verfügung.

[2] Der Inhalt dieser Mitteilung wurde am 24. Februar 1934 in der Chemischen Gesellschaft in Göttingen vorgetragen.

[3] V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII, 97 (1926).

[1] Vgl. W. I. Schmidt, Dichroitische Färbung tierischer und pflanzlicher Gewebe. Handb. biol. Arbeitsmethoden, herausg. v. E. Abderhalden, Abt. V, Teil II/2, 1835—1924 (1931) (s. S. 1885, 1920, 1921).

[2] O. Warburg, E. Negelein u. E. Haas, Biochem. Z. *266*, 1 (1933).

durch Kohlenoxyd verschoben, und der Übergang der Ferristufe in die Ferrostufe wird durch Blausäure verhindert. Es ist ferner gezeigt worden[1], daß eine Bande im rot (um 630 mμ), die von TAMIYA[2] in gewissen Bakterien zuerst gesehen und für Methämoglobin gehalten wurde, gleichfalls von einer autoxydabeln Häminverbindung herrührt, die mit Kohlenoxyd und mit Blausäure reagiert.

Die Bande der Essigbakterien im gelb und die Bande gewisser anderer Bakterien, z. B. Azotobakter, im rot verhalten sich nach dem Gesagten wie Banden des sauerstoffübertragenden Ferments und unterscheiden sich von dem KEILINschen Cytochrom nicht nur durch ihre Lage, sondern auch durch ihr Verhalten zu Sauerstoff und zu Kohlenoxyd und zu Blausäure.

In zwei Zuschriften[3] an die Nature bestätigt D. KEILIN die neuentdeckten Tatsachen, schlägt aber vor, nunmehr den Begriff Cytochrom zu erweitern und auch die Bande der Essigbakterien im gelb und die Bande des Azotobakter im rot als Cytochrombanden oder Banden von Cytochromderivaten zu bezeichnen. Offenbar würde dadurch der Begriff Cytochrom seinen Inhalt verlieren. Neben dem Cytochrom von 1925, das nicht autoxydabel ist und nicht mit Kohlenoxyd und Blausäure reagiert, gäbe es ein Cytochrom von 1934, das sauerstoffübertragende Ferment.

Da hierdurch nichts gewonnen, aber Verwirrung angerichtet wird, werden wir von dem in der Chemie herrschenden Grundsatz nicht abweichen, Substanzen, die sich durch ihr chemisches Verhalten unterscheiden, auch durch ihre Benennung zu unterscheiden. Cytochrom sind also die 1925 von KEILIN so benannten, nicht autoxydabeln Hämochromogene, die nicht mit Kohlenoxyd und Blausäure reagieren und deren Banden im grün und im gelbrot liegen. Das sauerstoffübertragende Ferment ist die autoxydable Häminverbindung, die sich durch ihr Verhalten zu Sauerstoff, zu Kohlenoxyd und zu Blausäure sowie durch die Lage ihrer Absorptionsbanden von dem Cytochrom unterscheidet.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, den 7. März 1934.

OTTO WARBURG. ERWIN NEGELEIN.

Cytochrom.

Nach dem Schema der Atmung[4] aerober Zellen

$$O_2 \rightarrow \underset{(O_2\text{-übertragendes Ferment})}{\text{Ferro}} \rightarrow \text{Ferri} \rightarrow \ldots . \quad \underset{(\text{Cytochrom, kurzwelligste Komponente})}{\text{Ferro}} \rightarrow \text{Ferri} \rightarrow \ldots \text{ Substrat}$$

muß es möglich sein, aus der Konzentration des Cytochromeisens und aus der Geschwindigkeit seiner Reduktion in atmenden Zellen die Zellatmung zu berechnen.

Bei den Versuchen, die ich auf Vorschlag von Herrn OTTO WARBURG unternommen habe, war Bäckerhefe das Versuchsmaterial. Eine konzentrierte Suspension von Bäckerhefe wurde mit grünem Licht (λ 550 mμ) bestrahlt. Hinter der Hefesuspension befand sich eine lichtelektrische Zelle, deren Photostrom über ein Verstärkersystem an einem Milliamperemeter abgelesen wurde. Da die Ferroform des Cytochroms, nicht aber die Ferriform, im grün bei 550 mμ eine Bande hat, so wird die Zellsuspension beim Übergang von anaeroben zu aeroben Bedingungen für Licht der Wellenlänge 550 mμ durchlässiger. Aus dem Verhältnis der Galvanometerausschläge unter anaeroben und aeroben Bedingungen kann man die Konzentration des Cytochroms in den Hefezellen berechnen.

Um zu messen, wie schnell die Ferriform des Cytochroms in atmenden Zellen zur Ferroform reduziert wird, gibt man zu der sauerstoffdurchströmten Hefesuspension Blausäure. Dann geht, weil das O_2-übertragende Ferment durch die Blausäure blockiert und damit die Reoxydation des Cytochroms verhindert wird, die Ferriform des Cytochroms in die Ferroform über, d. h. es erscheint die Ferrobande des Cytochroms bei 550 mμ. Der Photostrom der lichtelektrischen Zelle geht dabei von dem „aeroben" auf den „anaeroben" Wert zurück, und aus der Geschwindigkeit dieses Rückgangs, der am Amperemeter beobachtet wird, erhält man die Geschwindigkeitskonstante k der Reduktion der Ferriform des Cytochroms. ($k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_0}{c}$, wo t die Zeit ist, die nach dem Einkippen der Blausäure verflossen ist, c ist die Ferrikonzentration zur Zeit t und c_0 die Ferrikonzentration zur Zeit $t = 0$.)

Für gut gewaschene Bäckerhefe, ohne Zusatz von Substrat, fand ich in 1 ccm Hefezellen $c_0 = 0{,}32$ cmm Cytochromeisen (1 Millimol Fe = 22400 cmm) und bei 0° $k = 4 \left(\frac{1}{\text{Min.}}\right)$, woraus sich bei 0° ein Sauerstoffverbrauch von

$$k \cdot \frac{c_0}{4} = 4 \cdot \frac{0{,}32}{4} = 0{,}32 \left[\frac{\text{cmm } O_2}{\text{Minuten}}\right]$$

ergibt. Für die gleiche Zellsuspension fand ich manometrisch bei 0° einen Sauerstoffverbrauch von 0,34 $\left[\frac{\text{cmm } O_2}{\text{Minuten}}\right]$.

Die aus optischen Messungen berechnete und die manometrisch gefundene Atmung stimmen also innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler überein. Es ist damit bewiesen, daß der Sauerstoff, der in der Atmung von dem sauerstoffübertragenden Fermenteisen aufgenommen wird, nur über das Cytochromeisen in der Atmung weiter reagiert.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, den 5. März 1934. ERWIN HAAS.

Über eine Absorptionsbande im Gelb in Bäckerhefe.

In Bierhefe (die nur schwach atmet) hat H. FINK[1] unter anaeroben Bedingungen eine diffuse Beschattung bei 588 bis 590 mμ beobachtet. In Bäckerhefe (die stark atmet) ist bisher im Gelb keine Bande gesehen worden.

Wir haben in Bäckerhefe eine schwache, aber scharfe Bande im Gelb bei 583 mμ gefunden[2], die sich dadurch von anderen Banden der Bäckerhefe auszeichnet, daß sie nur bei Sättigung der Zellen mit Sauerstoff gesehen wird. Unterbricht man die Durchströmung der Hefesuspension mit Sauerstoff, so verschwindet die Bande im Gelb in dem Augenblick, in dem die Cytochrombanden (im Grün und im Gelbrot) auftreten.

Indessen hängt Verschwinden der Bande im Gelb und Auftreten der Cytochrombanden nicht notwendigerweise zusammen. Gibt man nämlich zu einer sauerstoffgesättigten Suspension von Bäckerhefe Blausäure, so treten die Cytochrombanden in bekannter Weise auf, aber die Bande im Gelb verschwindet *nicht*, sondern ist nunmehr neben den Cytochrombanden in voller Stärke zu sehen.

Die neue Bande ist interessant, weil sie beim Wechsel zwischen aeroben und anaeroben Bedingungen auftritt und verschwindet, also „respiratorisch" ist; weil sie, wie die Bande des sauerstoffübertragenden Ferments, im Gelb liegt; und weil die Substanz, von der die Bande herrührt, bei Gegenwart von Blausäure — wie das sauerstoffübertragende Ferment — nicht mehr reduziert werden kann. Nach der Lage und den Eigenschaften der Bande vermuten wir, daß sie dem Sauerstoffadditionsprodukt einer Ferro-Häminverbindung angehört. Auch Kohlenoxyd reagiert mit dieser Verbindung, wobei die Bande in das Gebiet zwischen 590 und 600 mμ wandert. Die CO-Bande kann hier lichtelektrisch — weniger gut subjektiv — nachgewiesen werden.

Da man zur Beobachtung der neuen Bande sehr konzentrierte Hefesuspensionen braucht und es wegen der großen Atmung methodisch unbequem ist, solche Suspensionen mit Sauerstoff zu sättigen, so wäscht man die Bäckerhefe vorher möglichst substratfrei und durchströmt sie noch etwa 12 Stunden mit Luft. Solche „verarmte" Hefe atmet bei Zusatz von Substrat ebenso stark wie nicht verarmte Hefe; aber ohne Substratzusatz ist ihre Atmung so klein, wie es für die Versuche wünschenswert ist.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Insitut für Zellphysiologie, den 7. März 1934. OTTO WARBURG. ERWIN HAAS.

---

[1] E. NEGELEIN u. W. GERISCHER, Naturwiss. 21, 884 (1933) — Biochem. Z. 268, 1 (1934).
[2] H. YAOI u. H. TAMIYA, Proc. imp. Acad. Tokyo 4, 436 (1928).
[3] D. KEILIN, Nature 132, 783 (1933); 133, 290 (1934).
[4] Biochem. Z. 266, 1 (1933).

[1] H. FINK, Hoppe-Seylers Z. 210, 197 (1932).
[2] Methodik vgl. O. WARBURG, E. NEGELEIN u. E. HAAS, Biochem. Z. 266, 1 (1933).

Berichtigung.

In der kurzen Originalmitteilung von E. WEDEKIND, Hann.-Münden, 21, 24 (1933) in der 18. bis 20. Zeile von oben muß es heißen: Lärche — Fichte — Buche — Kiefer — Erle — Tanne — Eiche — Esche — Hainbuche — Birke, ebenso auf S. 25 in der 17. bis 19. Zeile von oben: Tanne — Fichte — Birke — Eiche — Buche — Lärche — Erle — Hainbuche — Kiefer — Esche.

Besprechungen.

Magnetismus. Leipziger Vorträge 1933. Herausgegeben von P. DEBYE. Leipzig: S. Hirzel 1933. VII, 110 S. und 47 Fig. im Text. 15 cm × 22 cm. Preis RM. 6.—.

Wie in früheren Jahren, konnten 1933 die „Leipziger Vorträge" — wenn auch nach einer 2jährigen Pause — wieder aufgenommen werden: ihr Niederschlag ist das vorliegende Büchlein.

Die Wahl des Themas greift zum ersten Male über das engere Arbeitsgebiet des Herausgebers hinaus, bleibt aber in der — in diesem Falle von HUND und HEISENBERG getragenen — Leipziger Tradition. Darüber hinaus sorgte, wie üblich, nicht nur die Auswahl der Rednerliste, sondern auch die Anwesenheit zahlreicher europäischer Spezialisten für anregende Aussprachen, die entgegen den Versicherungen des Vorworts in den gedruckten Vorträgen nur einen schwachen Ausdruck finden.

In 9 Vorträgen, die zu 3 Gruppen (3 Tagen) zusammengefaßt sind, wird an Hand ausgewählter Kapitel ein weitausschauender Überblick über die Probleme des Magnetismus gegeben. Die erste und die dritte Gruppe behandeln ein gemeinsames Thema, die erste Widerstandsänderungen im Magnetfeld, wenn man den Begriff des Widerstandes nicht nur auf die elektrischen Eigenschaften bezieht, und die dritte den Ferromagnetismus. Eine in diesem Sinne geschlossenere Darstellung wäre erreicht worden, wenn der Vortrag von DE HAAS, der in höherem Sinne als der von SACK hierher gehört, in die erste Gruppe gezogen und der GERLACHsche, der eine Verbindung zwischen beiden Gruppen darstellt, seinem Anschauungsinhalt nach aber völlig zum Ferromagnetismus neigt, erst später behandelt worden wäre; doch ist dies im Druck unwesentlicher als im Vortrag.

Über die Änderung der elektrischen und zum Teil der Wärmeleitfähigkeit im Magnetfeld schlechthin sprachen KAPITZA, Cambridge, und DE HAAS, Leiden, deren Arbeitsrichtungen extreme Bedingungen verfolgen: höchste Feldstärken und tiefste Temperaturen, während GERLACH, München, dasselbe Problem für die elektrische Leitfähigkeit der Ferromagnetica, d. h. also bei Anwesenheit innerer, spontaner Magnetisierung behandelte. Nimmt man dazu noch den Vortrag von SACK, Leipzig, über die Änderung der inneren Reibung von paramagnetischen Gasen im Magnetfeld, so bekommt man schon einen Eindruck von der Vielgestaltigkeit der heutigen Probleme des Magnetismus und der Reichhaltigkeit des Inhalts des vorliegenden Buches, besonders wenn man berücksichtigt, daß hier durchweg der Stoff durch diejenigen Forscher vorgetragen wird, die für die betreffenden Gebiete selber bahnbrechend sind.

Vom Standpunkt des Feinbaues der Materie aus, der für unsere Generation so charakteristisch ist, verdienen die Vorträge von STERN, Hamburg, und KRAMERS, Utrecht, besonderes Interesse. STERN und FRISCH haben mit bewunderungswerter experimenteller List das Kernmagneton des Wasserstoffs nach der Ablenkungsmethode bestimmt. Es wäre interessant, ihre Ergebnisse mit der von DORFMAN vorgeschlagenen Beugungsmethode, die eine mehr als 30mal so große Auflösung geben müßte, nachzuprüfen. Während es sich hierbei um die Analyse *freier* Atome handelt, beschäftigt sich KRAMERS mit dem Einfluß der *kristallinen* Felder paramagnetischer Stoffe wie der Salze der Seltenen Erden, deren $^1/_T$-T-Kurven je nach der Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Elektronen bei tiefen Temperaturen Temperaturunabhängigkeit oder nicht ergeben. In gleicher Weise werden die DEBYE-GIAUQUEsche adiabatische Entmagnetisierung, die in diesem Jahre solche Triumphe der Annäherung an den absoluten Nullpunkt ($< 0{,}08°$ K) gefeiert hat, und die paramagnetische optische Drehung behandelt.

Mit dieser kristallinen und wellenmechanischen Denkweise betreten wir schon den Boden, auf dem die Forschung des dritten Gebietes, des Ferromagnetismus, beruht. In anschaulicher Weise diskutiert BETHE, Tübingen, die wellenmechanischen Möglichkeiten des Ferromagnetismus, d. h. der Spinkoppelung in der *linearen Kette*, dem *ebenen* und schließlich dem *räumlichen Gitter*, in dem er den Ferromagnetismus für *positive* Austauschintegrale von der HEISENBERGschen Nachbarzahlbedingung befreien kann. In thermodynamisch-makroskopischer Weise behandeln BECKER, Charlottenburg, und GANS, Königsberg, die energetischen Verhältnisse des symmetrischen, spontan gesättigten Kristallgitters in magnetischer und thermischer Hinsicht, auf denselben Vorstellungen von *Inversionen* und *Drehprozessen* fußend, die GERLACH für die Erklärung der Erscheinungen der Widerstandsänderung im ferromagnetischen Kristallgitter herangezogen hatte.

Somit schließt sich der Kreis der Gedankengänge zu einem umfassenden und abgerundeten Überblick über den gegenwärtigen Stand der magnetischen Forschung, dem zwar — wie der Herausgeber betont — mehr Problematisches anhaften mag als den Themen früherer Jahre, der aber trotzdem eine Fülle gesicherter und fruchtbarer Anschauungen zu Tage gefördert hat.

Es ist sicher kein Zufall, daß das erste Hinausgreifen über den bisherigen Gedankenkreis der „Leipziger Vorträge" gerade dem *Magnetismus* gegolten hat. Denn die Bedeutung dieses Forschungszweiges für unsere allgemeine Naturanschauung ist im letzten Lustrum von Jahr zu Jahr gestiegen. Am sinnfälligsten ist dieser Wandel wohl für die Erforschung des kristallinen Zustandes der Metalle, da über den Ionisierungszustand der Bausteine des Kristallgitters der elektrischen Leiter fast nur aus magnetischen Messungen (Kreiseleffekte, Sättigungsmomente von Mischkristallreihen usw.) Aussagen abgeleitet werden können, die für die Theorie der metallischen Leitfähigkeit von ausschlaggebender Bedeutung sind. Wenn diese Gedanken in dem vorliegenden Bande auch noch nicht zum Ausdruck kommen, unterliegt es doch keinem Zweifel, daß der reichhaltige Überblick über die Grundlagen der magnetischen Forschung der Gegenwart der erstrebenswerten *Synthese der metallographischen und magnetischen Forschung* einen erwünschten Antrieb geben wird. Aber selbst wenn man von diesem Zukunftswert der „Leipziger Vorträge 1933" absieht, stellt diese Sammlung magnetischer Vorträge eine sehr begrüßenswerte Bereicherung der nicht sehr reichhaltigen deutschen Monographieliteratur des Magnetismus dar, für die die Fachwelt dem Veranstalter und Herausgeber der Leipziger Vorträge reichen Dank wissen wird. O. v. AUWERS, Berlin.

Herausgeber und verantwortlicher Schriftleiter: Dr.-Ing. e. h. Dr. ARNOLD BERLINER, Berlin W 9.
Verlag von Julius Springer in Berlin W 9. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig.